



UNIwersytet
TECHNOLOGICZNO-HUMANISTYCZNY
im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu

WYDZIAŁ MECHANICZNY

Mgr inż. Aleksandra Żabińska

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Wpływ wodnego roztworu chlorku sodu na właściwości eksploatacyjne
powłok epoksydowych**

Promotor:

Prof. dr hab. inż. Danuta Kotnarowska

RADOM, 2022 r.

*Składam najserdeczniejsze podziękowania
Pani Profesor Danucie Kotnarowskiej
za ogromne zaangażowanie
i nieocenioną pomoc merytoryczną.
Dziękuję również za cierpliwość i wyrozumiałość,
okazaną mi podczas realizacji pracy.*

SPIS TREŚCI

WPROWADZENIE	7
1. Cel i program pracy	12
2. Analiza rodzajów destrukcji i degradacji powłok polimerowych pod wpływem czynników eksploatacyjnych	14
3. Zastosowane materiały i metodyka badań	21
3.1. Zastosowane materiały i metoda nanoszenia powłok epoksydowych	21
3.2. Normowe metody badań powłok epoksydowych	24
3.3. Niekonwencjonalne metody badań powłok epoksydowych	31
4. Analiza i ocena właściwości fizykochemicznych powłok epoksydowych starzonych solanką na podstawie badań normowych	36
4.1. Charakterystyka przyrostu grubości powłok epoksydowych starzonych solanką	36
4.2. Charakterystyki chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką	37
4.3. Charakterystyki połysku powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką	46
4.4. Charakterystyka twardości powłok epoksydowych starzonych solanką	56
4.5. Charakterystyka przyrostu masy powłok epoksydowych starzonych solanką	59
5. Analiza i ocena destrukcji oraz degradacji starzonych solanką powłok epoksydowych z zastosowaniem badań niekonwencjonalnych	60
5.1. Ocena wpływu starzenia solanką na morfologię powłok epoksydowych na podstawie badań z zastosowaniem SEM	60
5.2. Ocena wpływu starzenia solanką na topografię powłok epoksydowych na podstawie badań z zastosowaniem mikroskopu interferometrycznego	68
5.3. Ocena wpływu starzenia solanką na zmiany starzeniowe w strukturze chemicznej powłok epoksydowych na podstawie badań z zastosowaniem FTIR i DSC	71
5.4. Ocena wpływu starzenia solanką na zmiany starzeniowe w strukturze chemicznej powłok epoksydowych na podstawie badań rentgenograficznych	82
6. Wpływ starzenia solanką na zwilżalność powierzchni oraz nasiąkliwość powłok epoksydowych	85
7. Analiza i ocena adhezji do stalowego podłoża powłok epoksydowych starzonych solanką	89
7.1. Ocena wpływu starzenia solanką na adhezję powłok epoksydowych na podstawie wyników badań metodą odrywową	89
7.2. Ocena wpływu starzenia solanką na adhezję powłok epoksydowych na podstawie wyników badań metodą siatki nacięć	96

8. Analiza i ocena odporności na zużycie mechaniczne powłok epoksydowych starzonych solanką	100
8.1. Ocena odporności na zarysowanie powłok epoksydowych starzonych solanką	100
8.2. Badania odporności na uderzenie powłok epoksydowych starzonych solanką	102
9. Zakończenie	105
10. Wnioski	110
11. Bibliografia	113
STRESZCZENIE	125
SUMMARY	127
SPIS TABEL	129
SPIS RYSUNKÓW	131
WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ	136
ZAŁĄCZNIKI	137

WPROWADZENIE

Stosowane w technice elementy stalowe narażona są na oddziaływanie środowiska agresywnego, powodującego korozję, czyli stopniowe ich niszczenie w wyniku rozwoju na powierzchni korozji elektrochemicznej [34].

Firmy na całym świecie każdego roku tracą z powodu korozji miliardy dolarów. Korozja konstrukcji stalowych może powodować poważne konsekwencje dla funkcjonowania przedsiębiorstw oraz ich infrastruktury, powodując obniżenie wydajności, a także generując straty finansowe, spowodowane koniecznością stosowania ochrony antykorozyjnej, oraz koszty związane z usuwaniem uszkodzeń katastroficznych. Ponadto, awarie konstrukcji stalowych powodują nie tylko ogromne straty ekonomiczne, ale również zagrożenie dla życia i zdrowia ludzi [12, 22].

Badania przeprowadzone przez NACE International wykazały, że globalny koszt korozji w świecie (w 2013 roku) oszacowano na poziomie 2,5 biliona USD, co odpowiada 3,4% światowego PKB. Globalny koszt korozji w podziale na regiony gospodarcze wyniósł w latach 2013÷16: USA - 451,3 miliarda dolarów (2,7% PKB), Indie - 70,3 miliarda dolarów, (2% PKB), Europa - 701,5 miliarda dolarów (3,8% PKB), Kraje Arabskie - 140,1 miliarda dolarów (5% PKB), Chiny - 394,9 miliarda dolarów (4,2% PKB), Rosja - 84,5 miliarda dolarów (4% PKB), Japonia - 51,6 miliarda dolarów (1% PKB) [43, 90].

Do ochrony przed korozją konstrukcji stalowych są powszechnie stosowane powłoki polimerowe, ze względu na ich niski koszt i prostą aplikację, a także z powodu braku ograniczenia spowodowanego gabarytami zabezpieczanego elementu [62, 74].

Zwiększenie właściwości barierowych powłok polimerowych uzyskuje się w wyniku wytwarzania wielowarstwowych systemów, albowiem szybkość migracji mediów agresywnych w powłokach ulega progresywnemu obniżaniu w miarę wzrastania liczby warstw. Ścieżki przewodzące media agresywne (kapilary) utworzone w tych powłokach mają złożony kształt, stąd długość ich drogi oraz okres migracji medium do powierzchni metalowego podłoża ulega wydłużeniu, co pływa na obniżenie szybkości przenikania jonów do jego powierzchni. W rezultacie wpływa to na spowolnienie procesów korozyjnych metalowego podłoża [51].

Podczas eksploatacji powłoki polimerowe narażane są na oddziaływanie występujących w środowisku eksploatacji mediów agresywnych w postaci: solanki, płynów eksploatacyjnych (benzyny, oleju napędowego, kwasu akumulatorowego), kwaśnego deszczu (także śniegu i mgły). Oddziaływanie mediów agresywnych na powłoki polimerowe powoduje ich destrukcję (pęcherzenie, pęknięcie, delaminację, rozwój porów) oraz degradację

struktury chemicznej polimerowego tworzywa powłokotwórczego, w wyniku zachodzących w nim reakcji: hydrolizy, utleniania, ługowania [56, 47].

Szczególnie silne niszczenie powłok polimerowych obserwuje się pod wpływem oddziaływania kwaśnych deszczów ($0 < \text{pH} < 5,6$). Ich występowanie obserwowane jest przede wszystkim na obszarach, gdzie do atmosfery emitowane są zanieczyszczenia w postaci dwutlenku siarki oraz tlenków azotu. Źródłem ich są spaliny, pochodzące ze spalania paliw w gospodarstwach domowych i w elektrowniach oraz w silnikach samochodowych. Ich źródłem może być również rozkładająca się biomasa, a także wybuchy wulkanów. Wprowadzane do atmosfery zanieczyszczenia głównie zawierają: tlenki azotu i siarki. W wyniku ich reakcji z wodą powstaje kwas siarkowy i azotowy, które wraz z opadami docierają do powierzchni Ziemi w postaci kwaśnego deszczu [51].

Powłoki ochronne podczas eksploatacji narażone są również na uderzenia cząstek erozyjnych, które mogą wywoływać mikropęknięcia, bardzo trudne do wykrycia i prawie niemożliwe do prawidłowego usunięcia. Rozwój korozji, a także mikropęknięć elementów stalowych, może prowadzić do katastroficznego uszkodzenia różnego rodzaju konstrukcji stalowych [22].

Celem skutecznej ochrony powierzchni elementów stalowych polimerowe powłoki ochronne powinny wyróżniać się: wysoką odpornością cieplną i chemiczną oraz doskonałymi właściwościami mechanicznymi, a przede wszystkim powinny wykazywać silną adhezję do podłoża [33].

Warunkiem silnej adhezji fizycznej powłok polimerowych do podłoża jest występowanie sił van der Waalsa, które są międzycząsteczkowymi oddziaływaniami o bliskim zasięgu, sięgającym do 0,9 nm. Występowanie jakichkolwiek zanieczyszczeń, zarówno fizycznych, chemicznych, jak i biologicznych, uniemożliwia oddziaływanie sił adhezji między powłoką a podłożem. Wówczas, gdy siły adhezji mają wartość mniejszą niż siły pochodzące od obciążenia zewnętrznego, powłoka ulega odwarstwieniu od podłoża [51].

Jednym z obszarów wykorzystania powłok epoksydowych jest motoryzacja, w której farby epoksydowe modyfikowane cynkiem znalazły szerokie zastosowanie do wytwarzania powłok podkładowych systemów ochronnych nadwozi oraz podwozi samochodowych. Powłoki epoksydowe funkcjonują również w przemyśle budowlanym, morskim oraz naftowym i gazowniczym jako skuteczna ochrona elementów stalowych.

Elementy metalowe stosowane w technice narażone są na oddziaływanie wodnych roztworów chlorku sodu, zwłaszcza w klimacie morskim oraz podczas okresu zimowego, w którym solanka (wodne roztwory chlorku sodu) stosowana jest do zapobiegania

powstawania na powierzchni jezdni warstwy lodu. Szczególnie na oddziaływanie mgły solnej (pochodzącej z morza i oceanów) narażone jest wyposażenie okrętowe, jak również rurociągi i magazyny, zwłaszcza w przemyśle naftowym [16].

Przemysł motoryzacyjny również boryka się z potrzebą zastosowania powłok ochronnych, odpornych na oddziaływanie wodnych roztworów chlorku sodu (solanki) [121]. W wyniku zastosowania w okresie zimowym solanki na drogach powstaje substancja o konsystencji mułu, pokrywająca (podczas przemieszczania się pojazdów) grubą warstwą elementy ich podwozi. Głównymi elementami podwozi samochodowych narażonymi na destrukcję w wyniku oddziaływania chlorku sodu są: układ wydechowy, elementy zawieszenia, spód podłogi.

Celem zapobiegania korozji elektrochemicznej stalowych elementów powleka się je powłokami antykorozyjnymi, którymi często są powłoki epoksydowe, zawierające w swym składzie cynk. Jednak po kilku latach eksploatacji dochodzi do ich destrukcji, na skutek czego na podłożu stalowym pojawiają się ogniska korozyjne. W wyniku oddziaływania solanki na powłokę polimerową dochodzi bowiem do powstania ścieżek przewodzących, którymi jony chlorkowe transportowane są do podłoża stalowego, powodując jego korozję elektrochemiczną [51, 47].

Powłoki polimerowe stosowane w procesie renowacji podwozi samochodowych powinny charakteryzować się: dobrą adhezją do powierzchni chronionego elementu, minimalną porowatością, wysoką odpornością na media agresywne, optymalną grubością oraz niską szybkością dyfuzji wody i jonów [22].

Jednymi z powłok spełniających te wymagania są powłoki epoksydowe, szeroko stosowane w przemyśle: naftowym, morskim i motoryzacyjnym. W 2020 roku udział powłok epoksydowych w obszarze powłok ochronnych w Europie wyniósł 42%. Należy podkreślić, że powłoki epoksydowe są najczęściej używane jako powłoki antykorozyjne powierzchni metalowych [92].

Łatwo dostępnym i szeroko stosowanym składnikiem organicznym powłok epoksydowych są żywice epoksydowe [74]. Dzięki obecności grupy hydroksylowej, charakteryzują się one: wysoką adhezją do powierzchni elementu metalowego, wysoką odpornością na wilgoć, niskim pęcznieniem, stabilnością w szerokim zakresie temperatury (od -51°C do 260°C) oraz niskim skurczem w porównaniu z innymi rodzajami żywic [22].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań właściwości fizykochemicznych powłok epoksydowych, wytworzonych z farb proszkowych. Proszkowe farby epoksydowe są coraz powszechniej stosowane, ze względu na ich przewagę technologiczną i ekonomiczną

nad konwencjonalnymi ciekłymi farbami epoksydowymi. Ponadto, farby proszkowe są proekologiczne, ponieważ nie zawierają w swym składzie rozpuszczalników. Ich ważną zaletą ekonomiczną jest mniejsza ilość traconego materiału malarskiego podczas elektrostatycznego nanoszenia powłok na metalowe podłoże, niż w przypadku farb rozpuszczalnikowych, których straty przy nanoszeniu pistoletem mogą sięgać 60%.

Powłoki epoksydowe wytworzone z farb proszkowych cechują: wysokie właściwości mechaniczne, znaczna odporność na oddziaływanie mediów agresywnych, duża wytrzymałość połączenia adhezyjnego z metalowym podłożem, bardzo dobra odporność cieplna [4, 12, 25]. Celem poprawy właściwości antykorozyjnych oraz odporności proszkowych powłok epoksydowych na ścieranie do składu farb proszkowych dodawane są napełniacze nieorganiczne [12, 24].

Powłoki epoksydowe tworzą bariery fizyczne, które oddzielają powierzchnię elementów metalowych od agresywnego środowiska, tym samym spowalniając szybkość korozji metali. Należy podkreślić, że większość powłok epoksydowych wytworzonych z czystych żywic epoksydowych nie zapewnia tym powłokom długotrwałych właściwości antykorozyjnych. Właściwości barierowe tych powłok po dłuższym narażeniu na oddziaływanie wodnego roztworu chlorku sodu stopniowo ulegają obniżeniu w wyniku uszkodzenia ich struktury chemicznej. Ponadto, solanka przyczynia się do powstania w powłoce mikroporów, przez które, migrując do podłoża, może spowodować rozwój korozji podpowłokowej [16, 15, 116, 122].

Celem poprawy odporności powłok epoksydowych na oddziaływanie solanki wprowadzany jest do ich składu proszkowy cynk (tlenek cynku), który zapewnia szczelność powłoki, jak również doskonałą ochronę przed korozją elementów stalowych. Właściwości antykorozyjne tych powłok wynikają z faktu, że cynk szybko reaguje z występującym w środowisku eksploatacji dwutlenkiem węgla, wodą, a także tlenem, tworząc związki chemiczne (węglan, wodorotlenek i tlenek cynku), niepodatne na korozję. Proszek cynkowy stanowi anodę protektorową, natomiast chronione podłoże pełni funkcję katody. W późniejszym okresie produkty korozji cynku mogą blokować (zatykać) pory w powłoce i wzmacniać tym samym efekt barierowy powłoki. Natomiast, w przypadku nieznacznego mechanicznego uszkodzenia powłoki, produkty korozji cynku mogą gromadzić się w odsłoniętych miejscach (bez powłoki) powierzchni stalowego podłoża, tworząc film ochronny [3, 16, 31].

Omówione powyżej korzystne własności powłok epoksydowych były przyczyną dynamicznego wzrostu zapotrzebowania na nie, jako na powłoki ochronne, wykazujące

się wysoką odpornością na oddziaływanie czynników eksploatacyjnych. Raport dotyczący rynku powłok epoksydowych [91] informuje, że wytwarzanie tych powłok będzie rozwijało się intensywnie w latach 2022÷2027, w wyniku ich zastosowania do ochrony i uszczelniania rurociągów i podłóg magazynowych w przemyśle naftowym. Podobnie, rozwijająca się na całym świecie działalność budowlana, spowodowana szybkim postępem technologicznym, zwiększy zapotrzebowanie na epoksydowe materiały, stosowane celem nadawania powierzchniom odpowiednich własności ochronnych i dekoracyjnych. Z uwagi na wysokie tempo rozwoju motoryzacji przewiduje się, że w przyszłym dziesięcioleciu ważnym rynkiem epoksydowych powłok podkładowych stanie się region Azji i Pacyfiku [91].

Wszechstronność zastosowania powłok epoksydowych oraz dynamiczny rozwój na całym świecie wykorzystujących je strategicznych branży przemysłu wymusza ich ciągłe doskonalenie. Ponadto producenci powłok epoksydowych, będący liderami na rynku globalnym, tacy jak np.: Sherwin-Williams Company, Axalta Coating Systems, BASF dążą do uzyskania przewagi konkurencyjnej nad rywalami, poprzez ciągłą poprawę ich właściwości ochronnych i dekoracyjnych [91].

Ustawicznie zmieniające się receptury powłok epoksydowych oraz spowodowane zanieczyszczeniem środowiska i ocieplaniem klimatu zmiany warunków użytkowania, wymuszają prowadzenie badań przyspieszonych ich właściwości eksploatacyjnych.

W niniejszej pracy zastosowano przyspieszone badania właściwości eksploatacyjnych powłok epoksydowych (używanych w renowacji elementów podwozi samochodowych), poddanych oddziaływaniu solanki (25% wodnego roztworu chlorku sodu). Jak uprzednio wspomniano, solanka o tym stężeniu modeluje środek używany do zapobiegania śliskości jezdni w okresie zimowym.

Niniejsza dysertacja obejmuje zatem obszar badań przyspieszonych, dotyczący wpływu oddziaływania 25% wodnego roztworu chlorku sodu (tzw. solanki) na właściwości eksploatacyjne powłok epoksydowych, naniesionych na podłoże stalowe. Ponadto zawiera obiektywną ocenę wpływu oddziaływania solanki na fizyczne i chemiczne procesy zachodzące w powłokach epoksydowych, przyczyniające się do ich destrukcji oraz do degradacji epoksydowego tworzywa powłokotwórczego.

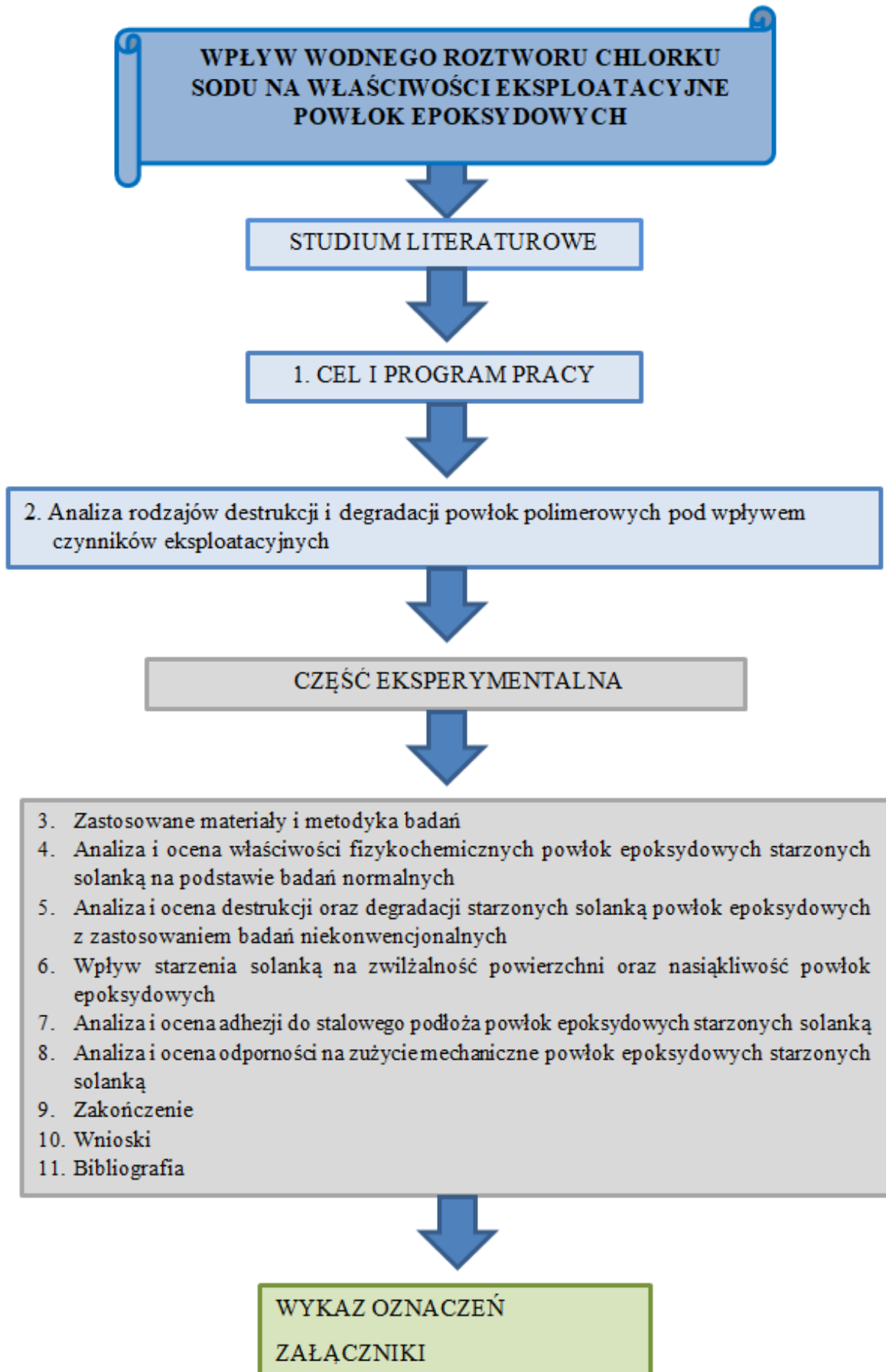
1. Cel i program pracy

Głównym celem pracy było wykonanie badań oraz ocena wpływu wodnego roztworu chlorku (solanki) na właściwości eksploatacyjne powłok epoksydowych.

Osiągnięcie celu głównego wymagało realizacji celów cząstkowych, takich jak:

1. Opracowanie studium literaturowego na temat rodzajów destrukcji i degradacji powłok polimerowych pod wpływem czynników eksploatacyjnych (rozdz. 2).
2. Wybór materiałów powłokowych i metody nanoszenia powłok epoksydowych, a także sposobu ich starzenia solanką (rozdz. 3).
3. Dobór metod normowych i niekonwencjonalnych badań powłok epoksydowych (rozdz. 3).
4. Wykonanie i ocena wyników normowych badań właściwości fizykochemicznych powłok epoksydowych starzonych solanką (rozdz. 4).
5. Wykonanie i ocena wyników niekonwencjonalnych badań powłok epoksydowych starzonych solanką (rozdz. 5).
6. Przeprowadzenie badań i ocena wpływu starzenia solanką na zwilżalność powierzchni oraz nasiąkliwość (rozdz. 6) i masę powłok epoksydowych (rozdz. 4.5).
7. Przeprowadzenie badań adhezji do stalowego podłoża powłok epoksydowych starzonych solanką i ocena ich wyników (rozdz. 7).
8. Przeprowadzenie badań odporności na zużycie mechaniczne powłok epoksydowych starzonych solanką i ocena ich wyników (rozdz. 8).
9. Ocena wpływu solanki na właściwości eksploatacyjne powłok epoksydowych (rozdz. 9).

Program realizacji pracy przedstawiono na rysunku 1.1.



Rys.1.1. Program pracy

2. Analiza rodzajów destrukcji i degradacji powłok polimerowych pod wpływem czynników eksploatacyjnych

Trwałość eksploatacyjna powłok polimerowych zależy od oddziałujących na nie czynników klimatycznych oraz środowiskowych, przyczyniających się do destrukcji [28, 49, 50, 51, 53, 55, 66, 76, 83, 102, 106, 107, 118, 120] powłok oraz do degradacji tworzywa powłokotwórczego [23, 48, 53, 56, 68, 78, 86].

Degradacja struktury chemicznej powłokotwórczego tworzywa polimerowego przyczynia się do wzrostu w nim zawartości grup karbonylowych, co świadczy o zwiększeniu stopnia jego utlenienia [2, 38, 53, 56, 60]. Rośnie tym samym podatność powłok polimerowych na wykruszanie z warstw powierzchniowych napełniaczy oraz pigmentów, co tym samym zwiększa chropowatość ich powierzchni [53, 56]. W powstałych zagłębieniach profilu chropowatości powierzchni osiada wilgoć oraz zanieczyszczenia, stwarzając dogodne warunki do rozwoju mikroorganizmów, powodujących powstanie korozji biologicznej [68, 125] oraz elektrochemicznej [1, 21, 73].

Wyróżnia się następujące rodzaje degradacji polimerowego tworzywa powłokotwórczego: degradację oksydacyjną w rezultacie oddziaływania tlenu [112], fotodegradację pod wpływem promieniowania ultrafioletowego (UV) [56, 57, 79, 87], degradację cieplną w wyniku oddziaływania promieniowania cieplnego [104, 107], degradację mechaniczną spowodowaną oddziaływaniem obciążeń mechanicznych [35, 89], oraz degradację hydrolityczną w następstwie kontaktu tworzywa polimerowego z wodą [8, 77, 105, 111] oraz z wodnymi roztworami zasad, kwasów i soli [56, 53, 50, 123], a także degradację biologiczną pod wpływem mikroorganizmów [29].

Na powłoki polimerowe obiektów technicznych podczas ich użytkowania w naturalnych warunkach oddziałują różnego typu czynniki eksploatacyjne, zarówno klimatyczne jak i środowiskowe. Wśród czynników klimatycznych najsilniejsze niszczenie powłok polimerowych powoduje słoneczne promieniowanie UV, przyczyniające się do degradacji tworzywa powłokotwórczego oraz do inicjowania powierzchniowego pęknięcia srebrzystego powłok [51, 56, 57, 87]. Natomiast do dominujących czynników środowiskowych zaliczane są media agresywne [51, 59], a także twarde cząstki erozyjne (kamienie, żwir) [48, 49].

Silną destrukcję powłok polimerowych powodują, powszechnie występujące na obszarze Polski (zwłaszcza na obszarze Górnego Śląska) kwaśne deszcze (o $\text{pH} < 5,6$), składające się z wodnych roztworów kwasów: siarkowego, azotowego, solnego

oraz węglowego. Występująca na terenie nadmorskim mgła solna, jak również wodny roztwór chlorku sodu (popularnie nazywany solanką) również należą do mediów agresywnych, powodujących destrukcję powłok polimerowych. Solanka o stężeniu 20÷25% jest powszechnie stosowana do posypywania jezdni, celem przeciwdziałania powstawaniu na ich powierzchni warstwy lodu, powodującego zwiększoną śliskość.

Powłoki ochronne elementów podwozia samochodowego, rozważane w niniejszej rozprawie, podczas eksploatacji poddawane są oddziaływaniu kwaśnego deszczu oraz solanki (w okresie zimowym), a także mgły solnej na terenach nadmorskich. Ponadto powłoki ochronne elementów podwozia samochodowego narażone są na uderzenie w ich powierzchnię cząstek erozyjnych w postaci: kamieni, grudek ziemi, żwiru, piasku. W zależności od rodzaju i energii, z jaką uderzają w powłokę, cząstki erozyjne mogą powodować: jej odkształcenie plastyczne (również wraz z metalowym podłożem) oraz utratę adhezji do podłoża, ubytek materiału powłokowego, zarysowanie, ścieranie.

Synergicznie oddziałujące na powłoki polimerowe czynniki eksploatacyjne (klimatyczne i środowiskowe) powodują ich destrukcję fizyczną w wyniku powstawania: kraterów, wytrawień, pęknięć, pęcherzy, a także na skutek utraty trwałości połączeń adhezyjnych powłoki podkładowej z podłożem oraz wzrostu chropowatości jej powierzchni [46, 51, 125, 128, 129].

Na intensyfikację procesów destrukcji powłok nawierzchniowych (np. nadwozi samochodowych) istotny wpływ ma słoneczne promieniowanie ultrafioletowe (UV), przyczyniające się do powstawania w ich strukturze defektów, takich jak: mikropęknięcia, nano i mikropory [19, 36, 57] oraz pęknięcia srebrzyste [56, 57, 75].

Czynniki eksploatacyjne w początkowym okresie użytkowania powłok polimerowych powodują progresywną utratę ich połysku oraz zmianę barwy, pogarszając właściwości dekoracyjne [51, 59, 55]. W kolejnych etapach, z uwagi na wzrastającą wraz z upływem okresu użytkowania destrukcję fizyczną powłok, a także zachodzącą degradację struktury chemicznej tworzywa polimerowego, obserwuje się pogarszanie własności barierowych powłok, determinujących ich skuteczność ochronną [9].

O własnościach barierowych powłok polimerowych decyduje ich szczelność, związana ze stopniem porowatości tworzącego je agregatu tworzywa powłokotwórczego, napełniaczy i pigmentów. Przyczyną powstawania w powłokach porów jest rozwój w ich strukturze procesów starzeniowych pod wpływem czynników klimatycznych, w głównej mierze słonecznego promieniowania UV. Źródłem powstawania porów może być również oddziaływanie czynników środowiskowych w postaci: obciążeń mechanicznych [48, 51],

mikroorganizmów [127] oraz mediów agresywnych, w tym wodnych roztworów kwasu siarkowego [53] i solanki [50].

Podwyższanie szczelności powłok polimerowych, warunkującej ich skuteczność ochronną, zawdzięcza się modyfikacji struktury fizycznej materiału powłoki za pomocą suplementacji różnego typu napełniaczami [3, 26, 41, 58, 65, 113]. Szczególnie skuteczne w tym zakresie są nanonapełniacze [10, 17, 40, 42, 52, 85, 112, 119].

Wśród nanonapełniaczy najpowszechniejsze zastosowanie znalazł ditlenek krzemu (popularnie nazywany nanokrzemionką) [5, 18, 20, 67, 70-72, 88, 96-98, 126]. Do składu powłok polimerowych wprowadzane są także: nanocząstki ditlenku tytanu [27, 99], nanocząstki tritlenku aluminium [30, 60, 110], a także nanocząstki srebra [64, 80], poprawiające odporność powłok na korozję biologiczną. Udział wagowy nanocząstek napełniaczy jest na ogół dziesięcio-krotnie mniejszy, niż w przypadku zastosowania tradycyjnych mikronapełniaczy. Wysoką szczelność i dobre właściwości mechaniczne (dużą odporność na: erozję, pękanie, zginanie, uderzenie, ścieranie) powłok polimerowych uzyskuje się wtedy, gdy każde z ziaren napełniacza otoczone jest żywicą powłokotwórczą [19].

Powłoki modyfikowane nanonapełniaczami (nanopigmentami) oprócz wzrostu szczelności [104], cechuje: zwiększona odporność na oddziaływanie promieniowania UV [20, 75, 88, 104] i czynników mechanicznych [70, 115], a także ich podwyższona adhezja do podłoża [26] oraz stabilność cieplna [115], jak również zwiększona odporność na korozję [11, 23, 59], w tym na korozję biologiczną [29, 127]. Ponadto w pracy [81] wykazano wyższą odporność na degradację chemiczną powłok polimerowych starzonych promieniowaniem UV, zawierających w swym składzie absorbery UV w postaci nanocząstek ditlenku tytanu i/lub monotlenku cynku, w porównaniu z zastosowanymi w modyfikacji powłok absorberami organicznymi.

Oceniane w niniejszej rozprawie powłoki epoksydowe znalazły szerokie zastosowanie w ochronie antykorozyjnej elementów obiektów technicznych, przede wszystkim narażonych na oddziaływanie mediów agresywnych [9]. Receptura ich ulega ustawicznym modyfikacjom z zastosowaniem różnego typu nanonapełniaczy, przede wszystkim, celem zwiększenia ich właściwości barierowych [3, 11, 87, 104, 118].

Opisana w pracy [104] trójwarstwowa powłoka epoksydowa, składająca się z podkładowej warstwy epoksydowej modyfikowanej nanocząstkami tritlenku aluminium, pośredniej warstwy epoksydowej napełnionej nanocząstkami grafenu i warstwy nawierzchniowej zawierającej nanocząstki ditlenku krzemu, wykazała zwiększoną odporność

na nasiąkanie mediami agresywnymi, w wyniku poprawy szczelności powłoki dzięki zawartości napełniaczy w jej strukturze. Ponadto, obserwowano wzrost odporności powłoki na oddziaływanie promieniowania UV, na skutek jego pochłaniania oraz odbijania przez nanocząstki ditlenku krzemu, zawarte w warstwie nawierzchniowej.

W pracy [11] przedstawiono zastosowanie metaloorganicznych nanokompozytów, zawierających nanocząstki ceru oraz monotlenku grafenu, do modyfikacji składu powłok epoksydowych. Znaczącą poprawę własności antykorozyjnych powłok epoksydowych uzyskano już po wprowadzeniu do ich składu 2% (udziału wagowego) opracowanego nanokompozytu. Przyczyną tego jest uszczelniający wpływ monotlenku grafenu, stanowiącego fizyczną barierę ograniczającą migrację mediów agresywnych w powłokach epoksydowych.

Autorzy pracy [3] wykazali, że modyfikacja powłok epoksydowych, zawierających napełniacz cynkowy, nanocząstkami grafenu przyczyniła się do zwiększenia ich odporności na oddziaływanie 3,5% wodnego roztworu chlorku sodu. Podwyższenie właściwości antykorozyjnych powłok epoksydowych uzyskano na skutek ograniczenia ich porowatości dzięki zastosowaniu grafenu. Optymalna zawartość grafenu wyniosła 0,3% (udziału wagowego).

Nanonapełniacze zostały również zastosowane w procesie wytwarzania samonaprawialnych powłok epoksydowych. W tym celu opracowano samonaprawialny system powłokowy na bazie: bio-żywicy epoksydowej, nanorurek haloizytu i nanocząstek ditlenku krzemu [88]. Nanorurki haloizytu (HNTs) zostały napełnione bio-żywicą epoksydową (metodą infiltracji próżniowej), a nanocząstki ditlenku krzemu były zmieszane z inicjatorem promieniowania UV. Następnie napełnione nanorurki haloizytu zmieszano z żywicą bio-epoksydową (wraz z utwardzaczem). Podczas próby zarysowania powłoki nanorurki haloizytu pękają, a zawarta w nich bio-żywica epoksydowa wypełnia rysę i wchodzi w kontakt z inicjatorem promieniowania UV, pokrywając nanocząstki ditlenku krzemu, inicjując reakcję utwardzania. Całkowite samonaprawienie rys pod wpływem światła słonecznego obserwowano w przypadku, gdy udział wagowy napełnionych bio-żywicą epoksydową nanorurek haloizytu wynosił 40%. Ponadto kompozyt wykazał podwyższoną zdolność ekranowania przed oddziaływaniem promieniowania UV, a także zwiększoną stabilność termiczną oraz dobrą przezroczystość. Dlatego opracowany kompozyt bio-epoksydowy może stanowić skuteczną, samonaprawialną powłokę ochronną obiektów technicznych, narażonych na zarysowanie oraz oddziaływanie słonecznego promieniowania UV.

Własności antykorozyjne powłok epoksydowych można również zwiększyć w wyniku dodania do ich składu napełniacza w postaci płatkowego bazaltu (nieaktywnego chemicznie), o powierzchni modyfikowanej trimerem aniliny. Dodatek 10% (udziału wagowego) tego napełniacza do składu powłok epoksydowych zwiększa ich odporność korozyjną ponad dwukrotnie [118].

W pracy [87] opisano badania powłok epoksydowych, efektywnie zabezpieczające elementy betonowe, narażone na oddziaływanie promieniowania UV i wodnego roztworu chlorku sodu.

O odporności powłok polimerowych, chroniących obiekty techniczne przed negatywnym oddziaływaniem czynników środowiskowych, w dużym stopniu decyduje hydrofilowość ich powierzchni, uwarunkowana, charakterystyczną dla każdego rodzaju powłoki, wartością kąta zwilżania Θ_C , zależną od rodzaju materiału powłokowego, a także od stanu powierzchni powłoki. Na powierzchni powłok hydrofilowych, w przypadku których kąt zwilżania $\Theta_C=0^\circ$, zachodzi całkowite rozplýwanie się kropli wody. Należy zauważyć, że najkorzystniejsze pod względem własności ochronnych są powłoki o niskiej zwilżalności (zwane powłokami hydrofobowymi), charakteryzujące się kątem zwilżania $\Theta_C=90^\circ\div 180^\circ$. Natomiast w przypadku, gdy wartość kąta zwilżania $\Theta_C=180^\circ$ powłoka polimerowa jest całkowicie niezwilżalna wodą [28].

Badania wykazały, że kąt zwilżania Θ_C , maleje wraz z rosnącym stopniem zesterzenia powłok, zwłaszcza ich powierzchni, a im mniejsza jest jego wartość, tym powierzchnia zwilżania powłok kroplami mediów agresywnych zajmuje większy obszar, co powoduje ich podwyższoną nasiąkliwość. Natomiast absorbowane do wnętrza powłok media agresywne przyczyniają się do ich pęcznienia oraz do degradacji struktury chemicznej tworzywa powłokotwórczego [95, 100].

W przypadku, gdy cechujący daną powłokę kąt zwilżania $\Theta_C=45^\circ\div 90^\circ$, przenikanie mediów agresywnych (wody) w jej powierzchniowe warstwy jest w znaczącym stopniu uzależnione od struktury chemicznej polimeru powłokotwórczego oraz geometrii profilu chropowatości powierzchni zwilżanej [36]. Rozwój procesów destrukcji w powłokach polimerowych pod wpływem czynników klimatycznych (przede wszystkim w wyniku oddziaływania słonecznego promieniowania UV) przyczynia się do obniżenia charakteryzującego je kąta zwilżania Θ_C , tym samym powodując wzrost ich nasiąkliwości środowiskowymi mediami agresywnymi, takimi jak kwaśne deszcze oraz solanka [63, 82, 109, 117].

O skuteczności ochronnej powłok polimerowych decyduje przede wszystkim trwałość połączeń adhezyjnych powłoki z podłożem [36, 108, 114]. Ulega ona obniżeniu w wyniku rozwoju korozji podpowłokowej na skutek przenikania mediów agresywnych do zazwyczaj stalowego podłoża [1, 78, 101, 118, 123].

Z uwagi na swoją wysoką adhezję do stalowego podłoża, powłoki epoksydowe (rozważane w niniejszej pracy) znalazły znaczące zastosowanie, jako powłoki podkładowe [32, 37].

Wyniki pracy [50] udowodniły, że starzenie powłok epoksydowych (otrzymanych z farb rozpuszczalnikowych) wodnym roztworem chlorku sodu o stężeniu (3, 10, 20)% przyczynia się do ich degradacji oraz destrukcji. Przeprowadzone badania dowiodły, że wraz ze zwiększaniem stężenia solanki oraz okresu starzenia, progresywnie rosną rozmiary obszaru destrukcji powłok epoksydowych, a także stopień degradacji struktury chemicznej tworzywa epoksydowego. Zwiększenie degradacji powłok udokumentowały wyniki badań FTIR. Na przykład, w przypadku starzenia solanką o stężeniu 20% w okresie 1320 h stwierdzono prawie 4-krotny wzrost intensywności pasma grup karbonylowych, znajdujących się w paśmie o liczbie falowej w zakresie (1726-1721) cm^{-1} . Ponadto, wyznaczona w badaniach derywatograficznych temperatura zeszklenia T_g obniżyła się o ponad 10%. Natomiast wyniki badań zawartości porów z zastosowaniem porozymetrii rtęciowej wykazały ponad 3-krotne zwiększenie powierzchni właściwej porów oraz ponad 2-krotny wzrost ich objętości. Tego typu starzenie powłok epoksydowych skutkowało również znacznym przyrostem chropowatości ich powierzchni, to jest ponad 9-krotnym wzrostem parametru R_a oraz ponad 4-krotnym zwiększeniem parametru R_z . Oprócz tego, na podstawie badań z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego stwierdzono występowanie na powierzchni starzonych powłok: pęknięć, wytrawień oraz kraterów (sięgających do podłoża).

Z uwagi na niewystarczający zbiór informacji, dotyczących rozwoju procesów destrukcji powłok polimerowych w wyniku oddziaływania czynników klimatycznych i/lub czynników środowiskowych, dotychczas nie opracowano metody prognozowania ich trwałości eksploatacyjnej. Wynika to z faktu, że elementy systemu „Środowisko Eksploatacji – Powłoka – Podłoże Powłoki” podlegają ciągłym zmianom, między innymi na skutek nieprzerwanego rozwoju technologii w dziedzinie materiałów powłokotwórczych i technik ich aplikacji, a także w wyniku progresywnie rosnącego zanieczyszczenia środowiska i zwiększającej się intensywności słonecznego promieniowania ultrafioletowego (UV) oraz cieplnego (IR) [28, 37, 44, 63, 80, 87, 109, 118].

Zmiany na skutek rozwoju technicznego i implementacji osiągnięć naukowych zachodzą, na przykład, na skutek wprowadzania proekologicznych technologii wytwarzania powłok, w tym stosowania utwardzania powłok za pomocą promieniowania UV [6, 7, 39, 69].

Z uwagi na fakt, że receptura farb zmienia się średnio co pięć lat, prowadzenie długotrwałych badań eksploatacyjnych powłok polimerowych jest merytorycznie nieuzasadnione. Stąd konieczność realizacji badań przyspieszonych właściwości eksploatacyjnych powłok, narażonych podczas ich użytkowania na synergiczne oddziaływanie różnego typu czynników klimatycznych oraz środowiskowych [51, 59].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań właściwości fizykochemicznych systemów powłok epoksydowych (stosowanych w renowacyjnym malowaniu podwozi samochodowych), które poddano przyspieszonemu starzeniu wodnym 25% roztworem chlorku sodu, modelującym solankę stosowaną w okresie zimowym do zapobiegania śliskości jezdni. Solanka jest bowiem jednym z dominujących czynników niszczących powłoki polimerowe podczas eksploatacji w okresie zimowym.

Ustalenie kinetyki procesów starzeniowych powłok wymaga badań niekonwencjonalnych [2, 13, 14, 19, 38, 44, 53, 56, 79, 81, 84, 100, 103, 107], pozwalających na ocenę zmian chemicznych i fizycznych w strukturze warstw powierzchniowych powłok, zachodzących pod wpływem czynników eksploatacyjnych.

Do oceny zmian w strukturze chemicznej tworzywa powłokotwórczego zwykle stosowana jest spektroskopia fourierowska w podczerwieni FTIR [2, 14, 39, 124].

Kinetykę starzenia powłok można wyznaczyć za pomocą dynamicznej analizy mechanicznej (DMA), pozwalających na ocenę temperatury zeszklenia tworzywa powłokotwórczego oraz właściwości mechanicznych powłok w zależności od temperatury i okresu ich starzenia [56, 53, 107].

Zmiany odporności cieplnej powłok polimerowych, ocenianej na podstawie temperatury początku ich utleniania, mogą być badane z użyciem skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) [49].

W ocenie podatności powłok polimerowych na nasiąkanie mediami agresywnymi stosowane są badania kąta zwilżania ich powierzchni cieczami wzorcowymi (np. wodą lub dijdometanem) [129].

W prezentowanej pracy do oceny właściwości powłok epoksydowych, poddanych oddziaływaniu solanki, posłużyły wyniki niekonwencjonalnych badań stanu powierzchni powłok, wykonane za pomocą: skaningowego mikroskopu elektronowego (Hitachi SU-70), mikroskopu interferometrycznego (Talysurf CCI firmy Taylor Hobson) oraz wyniki badań

z zastosowaniem: spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (FTIR), skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), a także kąta zwilżania Θ_C ich powierzchni cieciami pomiarowymi (wodą i diiodometanem).

3. Zastosowane materiały i metodyka badań

3.1. Zastosowane materiały i metoda nanoszenia powłok epoksydowych

3.2. Normowe metody badań powłok epoksydowych

3.3. Niekonwencjonalne metody badań powłok epoksydowych

3.1. Zastosowane materiały i metoda nanoszenia powłok epoksydowych

Badano próbki powłok epoksydowych, naniesione elektrostatycznie na powierzchnię płytek stalowych o wymiarach (160 x 80 x 2) mm.

Płytki wycięto z blachy stalowej, którą otrzymano ze stali konstrukcyjnej (uspokojonej) S 235 JRG 2 (wg PN-EN 10025-1:2007). Przed naniesieniem systemów powłokowych, powierzchnię płytek stalowych czyszczono szlifierką kątową DWE4157 firmy DeWALT, z zastosowaniem papieru ściernego o gradacji P120. Następnie powierzchnię płytek odłuszczone rozpuszczalnikiem ekstrakcyjnym.

Próbki systemów powłokowych uzyskano nanosząc (natryskiem elektrostatycznym) na powierzchnię płytek stalowych epoksydowe farby proszkowe (rys. 3.1). Kolejno wytworzono dwie warstwy powłok epoksydowych (rys. 3.2 i 3.3):

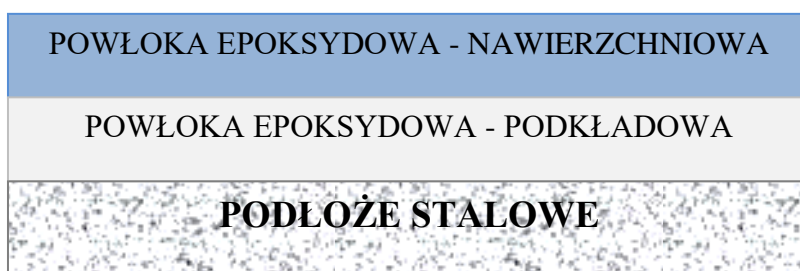
- 1) podkładową powłokę epoksydową o barwie szarej,
- 2) nawierzchniową powłokę epoksydową o barwie niebieskiej.



Rys. 3.1. Urządzenie Sprint XE do elektrostatycznego nanoszenia polimerowych farb proszkowych



Rys. 3.2. Płytką stalowa z naniesionym systemem powłok epoksydowych



Rys. 3.3. Struktura badanych powłok epoksydowych

Do wytworzenia powłoki podkładowej zastosowano proszkową farbę epoksydową, otrzymaną z mieszaniny żywicy epoksydowej o średniej oraz o niskiej masie cząsteczkowej, która również zawierała środki poprawiające jej płynność. Żywice epoksydowe wytworzono na bazie Bisfenolu A (BPA). Do modyfikacji powłok zastosowano mikronapełniacze, takie jak: stabilizowany pył cynkowy (o rozmiarach ziarna $3\div 4\ \mu\text{m}$, o udziale masowym 71%) oraz cząstki tlenku cynku (tzw. bieli cynkowej, o udziale masowym 5%).

Podstawowe właściwości fizykochemiczne epoksydowej farby proszkowej, z której wytwarza się powłokę podkładową, przedstawiono w tabeli 3.1.

Tabela. 3.1. Właściwości fizykochemiczne epoksydowej farby proszkowej, z której wytwarza się powłokę podkładową

Właściwość fizykochemiczna	Opis
Stan fizyczny	Ciało stałe
Typ produktu	Proszek
Rozpuszczalność	Nierozpuszczalny w wodzie
Dolny limit wybuchowości	10 g/m ³
Gęstość nasypowa	2.978 g/cm ³
Właściwości wybuchowe	Produkt niewybuchowy, ale jego pary lub pył mogą tworzyć z powietrzem mieszkankę wybuchową

Do wytworzenia powłoki nawierzchniowej zastosowano proszkową farbę epoksydową, otrzymaną z żywicy epoksydowej (o średniej masie cząsteczkowej), zawierającej w łańcuchu polimerowym trzy mery epoksydowe. Do modyfikacji powłok zastosowano nanocząstki ditlenku tytanu (an. titanium dioxide), którego udział wagowy wyniósł 2%. Barwę niebieską powłok nawierzchniowych uzyskano poprzez zastosowanie pigmentu mineralnego o wymiarach ziarna poniżej 20 μm , składającego się z glinokrzemianów sodu połączonych z siarką ($\text{Na}_6\text{A}_{16}\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$).

Podstawowe właściwości fizykochemiczne epoksydowej farby proszkowej, z której wytwarza się powłokę nawierzchniową, przedstawiono w tabeli 3.2.

Tabela. 3.2. Właściwości fizykochemiczne epoksydowej farby proszkowej, z której wytwarza się powłokę nawierzchniową

Właściwości fizykochemiczne	Wartość
Temperatura topnienia/krzepnięcia	< 50 °C
Początkowa temperatura wrzenia	> 250 °C
Granica wybuchowości	30÷90 g/m ³
Gęstość relatywna	1,60 g/cm ³
Temperatura rozkładu	> 250°C

Płytki stalowe, z naniesionymi na ich powierzchnię proszkowymi farbami epoksydowymi, wygrzewano w piecu elektrycznym w temperaturze 180°C, w okresie 15 minut.

Następnie przeprowadzono przyspieszone starzenie próbek powłok epoksydowych, zanurzając je w wodnym roztworze chlorku sodu (tzw. solance) o stężeniu 25% (rys. 3.4), które odpowiadało rzeczywistemu stężeniu solanki, stosowanej podczas zimowego utrzymywania dróg. Maksymalny okres starzenia próbek powłok wyniósł 1680 h.



Rys. 3.4. Zbiornik z powłokami epoksydowymi zanurzonymi w 25% chlorku sodu

3.2. Normowe metody badań powłok epoksydowych

Oceny stanu powierzchni powłok epoksydowych niestarczonych oraz starzonych solanką, dokonano na podstawie wyników wykonanych badań normowych: grubości, parametrów (R_a , R_z , R_{max}) chropowatości powierzchni, połysku, twardości (tab. 3.3.).

Przeprowadzono również badania właściwości mechanicznych powłok, takich jak: odporność na zarysowanie i uderzenie. Ponadto badano wytrzymałość (trwałość) połączenia adhezyjnego powłok ze stalowym podłożem metodą odrywową oraz metodą siatki nacięć (tab. 3.3).

Zastosowaną w badaniach normowych aparaturę badawczą zawarto w tabeli 3.3.

Tabela 3.3. Metody badań normowych oraz aparatura badawcza właściwości fizykochemicznych powłok epoksydowych

Rodzaj metody badań ----- Numer normy	Aparatura
Oznaczanie grubości powłoki PN-EN ISO 2808:2020-01	Aparat Elcometer 456C
Metoda badania struktury geometrycznej powierzchni powłok PN-M-04251:1987; PN-EN ISO 8501-1:2008	Tester Hommel T500 (firmy Hommelwerke)
Metoda badania połysku powłok polimerowych PN-EN ISO 2813:2014-11	Połyskomierz NOVO-GLOSS Elcometer 402
Metoda badania twardości wg Buchholtza PN-EN ISO 2815:2004	Twardościomierz Erichsena
Oznaczanie twardości powłoki metodą ołówkową PN-EN ISO 15184:2020-07	Zestaw ołówków 6B÷9H
Metoda badania adhezji powłok metodą siatki nacięć PN-EN ISO 2409:2021-03	Nóż Potersa
Metoda badania adhezji powłok metodą odrywową PN-EN ISO 4624:2016-05	Aparat PosiTest AT Digital produkcji DeFelsko Corporation
Metoda badania odporności na zarysowanie PN-EN ISO 1518-1:2019-07	Aparat Clemena
Metoda badania odporności na uderzenie PN-EN ISO 6272-1:2011	Aparat Du Ponta

❖ Metoda badania grubości powłok

Pomiarów grubości badanych powłok (wg PN-EN ISO 2808:2020-01) dokonano za pomocą miernika grubości Elcometer 456C (rys. 3.5). Grubość powłok epoksydowych odczytano za pomocą aparatu wyposażonego w elektroniczny wyświetlacz, na którym bezpośrednio po dotknięciu przyrządu pomiarowego do badanej powłoki był wyświetlany wynik. Sondę ustawiano w pozycji prostopadłej do badanego podłoża w odległości co najmniej 2 cm od krawędzi próbki. Wykonano 10 odczytów grubości powłoki każdej z próbek. Zakres pomiarowy grubościomierza wynosi $0 < G \leq 5$ mm.



Rys. 3.5. Miernik grubości powłok Elcometer 456C

❖ Metoda badania chropowatości powierzchni powłok

Do pomiaru chropowatości powierzchni epoksydowych powłok nawierzchniowych zastosowano tester Hommel T500 (rys. 3.6.). Ocenę chropowatości powierzchni powłok przeprowadzono zgodnie z wytycznymi norm: PN-M-04251:1987 i PN-EN ISO 8501-1:2008.



Rys. 3.6. Tester Hommel T500 do pomiaru chropowatości powierzchni

❖ Metoda badania połysku powłok polimerowych

Do oceny połysku zwierciadlanego powłok zastosowano połyskomierz NOVO-GLOSS firmy Elcometer (rys. 3.7.).

Pomiaru dokonano przy zastosowaniu kątów padania promieniowania świetlnego $\alpha = (20^\circ, 60^\circ, 85^\circ)$ (zgodnie z normą PN-EN ISO 2813:2014-11).



Rys. 3.7. Połyskomierz NOVO-GLOSS Elcometer 402 do badania połysku lustrzanego powłok polimerowych

❖ Metoda badania twardości wg Buchholza

Badanie twardości powłok epoksydowych metodą Buchholza (rys. 3.8.) wykonano zgodnie z zaleceniami normy PN-EN ISO 2815:2004 (Farby i lakiery. Próba wciskania według Buchholza).

Aparat do badania twardości powłok polimerowych metodą Buchholza (rys. 3.8) zawiera próbnik w kształcie dwóch ściętych stożków (wykonanych z utwardzonej stali narzędziowej), złączonych podstawami. Masa próbnika wraz z obciążnikiem wynosi 500 ± 5 g.



Rys. 3.8. Aparat do badania twardości powłok polimerowych metodą Buchholza

Metoda ta polega na wciskaniu próbnika w powierzchnię powłoki polimerowej w okresie 30 sekund. Następnie za pomocą podświetlonej lupy (o powiększeniu dwudziestokrotnym) dokonuje się pomiaru długości (w [mm]) powstałego na powłoce odcisku.

Twardość wg Buchholza wyznacza się ze wzoru (3.1):

$$T_B = \frac{100}{L} \quad (3.1.)$$

gdzie:

T_B – twardość Buchholza

L – długość odcisku [mm]

❖ Metoda badania twardości powłok metodą ołówkową

W ocenie twardości ołówkowej (wg PN-EN ISO 15184:2020-07) zastosowano zestaw ołówków o twardości od 6B do 9H. Po powierzchni powłoki epoksydowej kolejno przesuwano ołówki, o stopniowo wzrastającej twardości. Jako twardość (ołówkową) badanej

powłoki epoksydowej przyjęto twardość ostatniego ołówka, który nie pozostawił na jej powierzchni trwałej rysy.



Rys. 3.9. Przyrząd do badania twardości powłok polimerowych metodą ołówkową

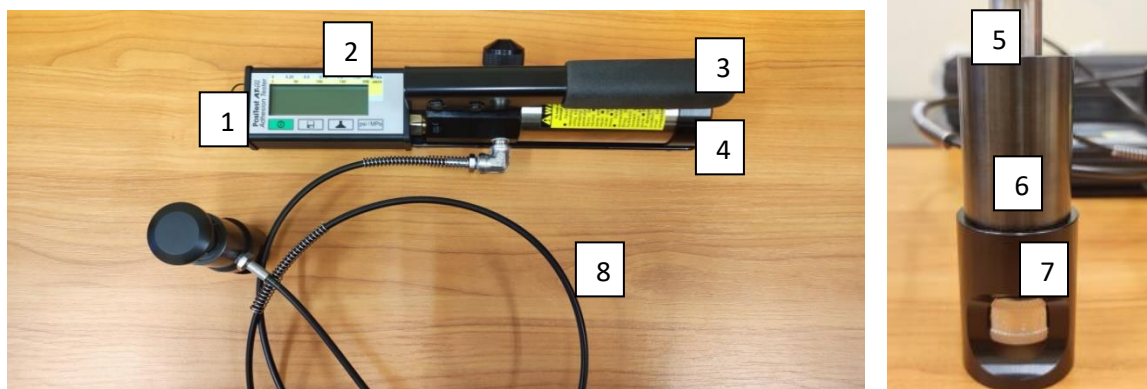
❖ Metodyka badania adhezji powłok polimerowych metodą odrywową

Metoda odrywowa, służąca ocenie wytrzymałości połączenia adhezyjnego powłoki polimerowej z podłożem, została opisana w normie PN-EN ISO 4624:2016-05. Metoda odrywowa polega na odrywaniu od powłoki stempla pomiarowego, uprzednio przyklejonego (klejem epoksydowym) do jej powierzchni (rys. 3.10).



Rys. 3.10. Stempel pomiarowy

Badania adhezji powłok polimerowych metodą odrywową wykonano z zastosowaniem aparatu PostiTest AT Digital (rys. 3.11).



Rys. 3.11. Urządzenie do badania wytrzymałości połączenia adhezyjnego powłok polimerowych z podłożem (1 – port USB do transmisji danych do komputera, 2 – wyświetlacz LCD, 3 – dźwignia pompy hydraulicznej, 4 – pompa hydrauliczna, 5 – uchwyt siłownika, 6-zespół siłownika, 7 – uchwyt do mocowania stempli pomiarowych, 8 – wąż ciśnieniowy

❖ Metoda badania adhezji (przyczepności) powłok metodą siatki nacięć

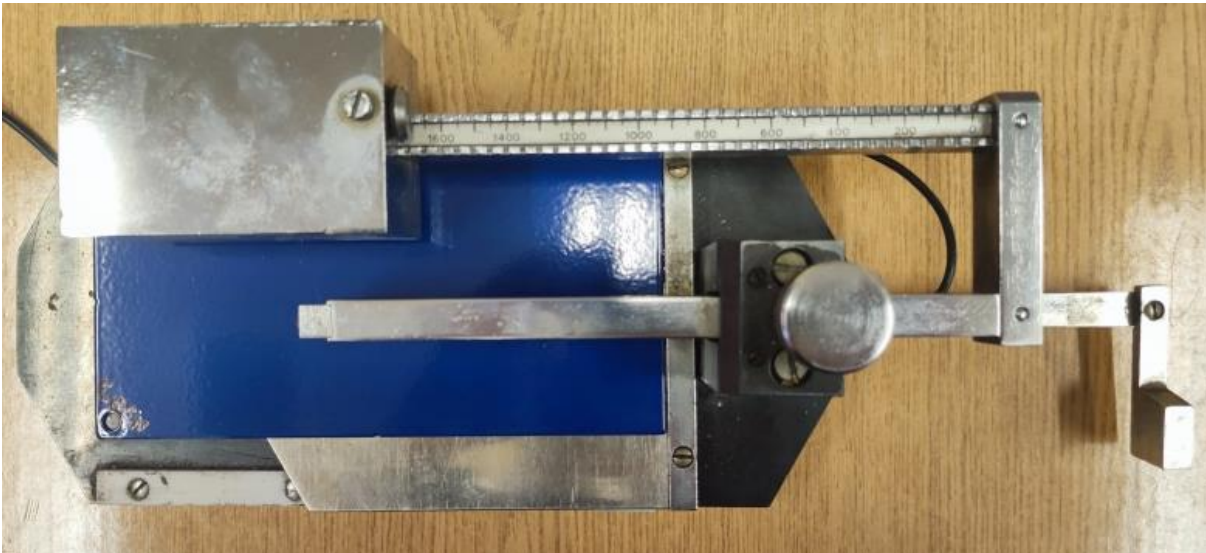
Badanie adhezji (przyczepności) powłok wykonano metodą siatki nacięć przy użyciu noża krążkowego (rys. 3.12.). Metoda polega na wykonaniu dwóch głębokich nacięć pod kątem prostym do siebie, w wyniku czego powstaje siatka nacięć. Na powstałe nacięcia przykleja się taśmę, a następnie szybkim ruchem odrywa się ją od powierzchni. Za pomocą lupy o pięciokrotnym powiększeniu dokonuje się wizualnej oceny stanu uzyskanej siatki nacięć. Przeprowadza się również ocenę jakościową stanu siatki nacięć, przypisując jej odpowiedni parametr, opisany w normie PN-EN ISO 2409:2021-03.



Rys. 3.12. Wykonywanie nożem krążkowym siatki nacięć na powłoce epoksydowej

❖ Metoda badania odporności na zarysowanie

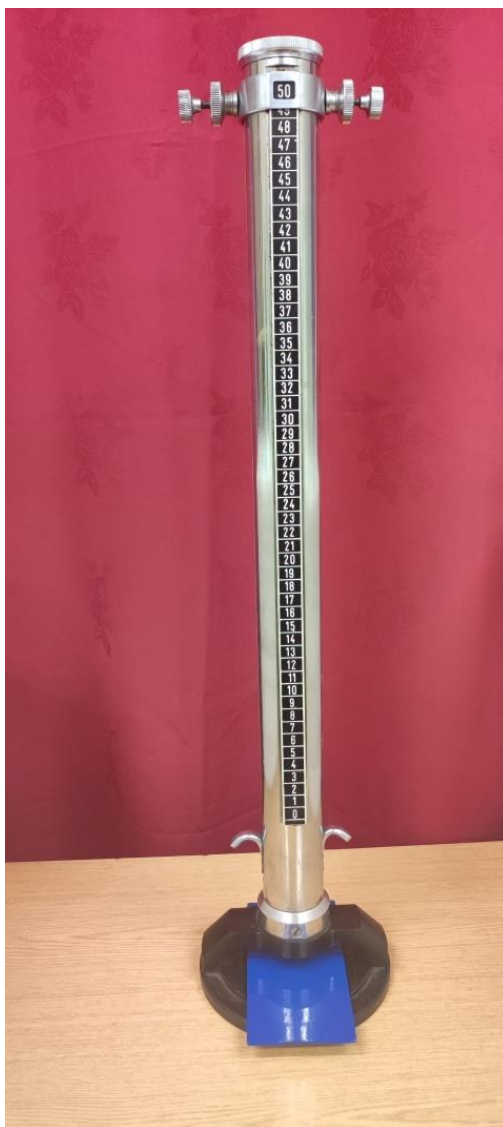
Badanie odporności na zarysowanie wykonano zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 6272-1:2011, przy użyciu aparatu Clemena (rys. 3.13). Metoda ta polega na sprawdzeniu, czy w znormalizowanych warunkach badania rylec przyrządu, obciążony zgodnie z wytycznymi normy, spowoduje zarysowanie powierzchni powłoki. Aparat Clemena składa się z podstawy z prowadnicą stolika, na którym umieszcza się płytkę z badaną powłoką. Na dźwigni obracającej się na osi, umieszczony jest, z jednej strony rylec, zaś z drugiej obciążniki w formie nakrętek, umożliwiającymi ustawienie dźwigni w położeniu równowagi. Rylec dźwigni obciąża się ciężarkami, a od strony przeciwnej, na końcu dźwigni, umieszcza się urządzenie do unieruchomienia ryłca, podczas wykonywania badań.



Rys. 3.13. Aparat Clemena do badania odporności na zarysowanie powłok polimerowych

❖ Metoda badania odporności na uderzenie

Badanie odporności na uderzenie (wg. PN-EN ISO 6272-1:2011) przeprowadzono za pomocą specjalistycznego aparatu Du Ponta (rys. 3.14.). Badanie polega na wyznaczeniu maksymalnej wysokości, z której spada ciężarek (o masie 1 kg) nie powodując uszkodzenia mechanicznego powłoki.



Rys. 3.14. Aparat Du Ponta do badania odporności na uderzenie powłok polimerowych

3.3. Niekonwencjonalne metody badań powłok epoksydowych

❖ Metodyka badań morfologii powierzchni i składu pierwiastkowego

Do obserwacji morfologii powierzchni badanych powłok epoksydowych, a także do wyznaczenia ich składu pierwiastkowego zastosowano skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) z emisją polową model SU-70 firmy Hitachi, wyposażony w działo elektronowe z emiterem termicznym typu Schottky’ego. Mikroskop posiada również mikroanalizator rentgenowski z dyspersją energii EDS firmy Thermo Scientific (rys. 3.15).



Rys. 3.15. Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) z emisją polową model SU-70 firmy Hitachi z mikroanalizatorem rentgenowskim firmy Thermo Scientific

Mikroskop pozwala na otrzymanie wysokiej rozdzielczości (1,0 nm) obrazów SEM. Umożliwia także wykonanie następujących analiz EDS: punktowej, liniowej celem detekcji pierwiastków (rozkładu pierwiastkowego - *ang. mapping*), znajdujących się na badanej powierzchni powłoki polimerowej.

Analizę punktową zastosowano do wyznaczenia składu pierwiastkowego powłoki polimerowej. W tym celu dokonano analizy widm natężenia promieniowania X w postaci pików, odpowiadających określonym wartościom energii wzbudzenia poszczególnych pierwiastków. Zgodnie z powyższym uzyskano widma promieniowania rentgenowskiego, charakterystyczne dla danego pierwiastka, oraz dokonano ich analizy jakościowej oraz ilościowej. Analizę ilościową i jakościową EDS wykonano metodą bezwzorcową (tab. 3.4).

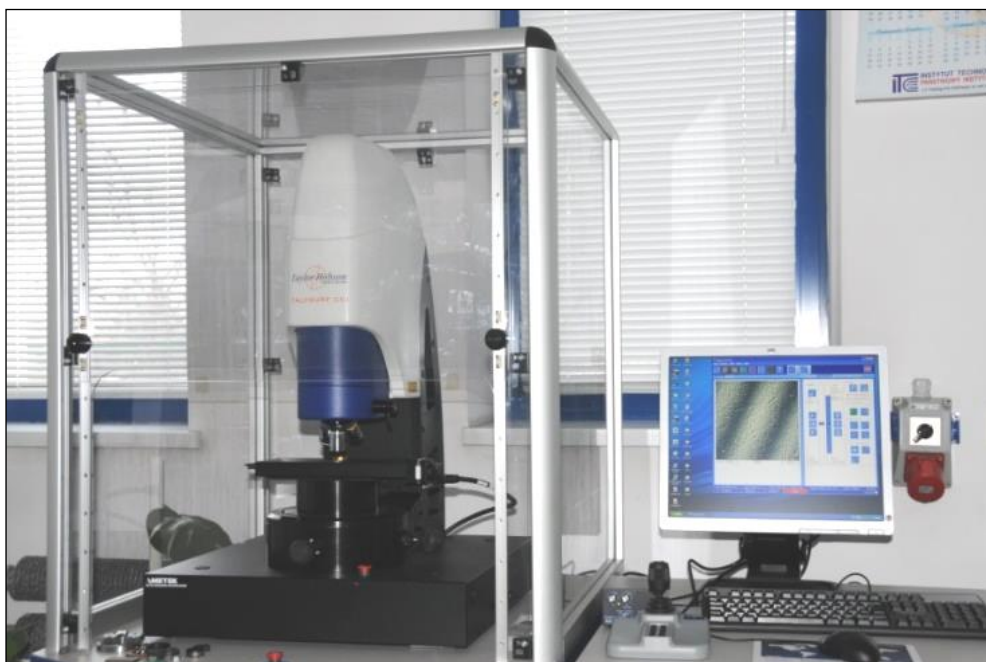
Tabela 3.4. Parametry badań SEM/EDS:

Napięcie przyspieszające	15 kV
Rodzaj próżni	wysoka (detektor SE) 10^{-8} Pa
Odległość pracy	15 mm (kąć padania wiązki 30°)
Zastosowane powiększenia	5000x, 4000x, 3000x, 2000x, 1000x, 500x

Wykonano zdjęcia z zastosowaniem SEM charakterystycznych obszarów analizowanej powierzchni powłok epoksydowych.

❖ Metodyka badań struktury geometrycznej powierzchni

Do oceny struktury geometrycznej powierzchni (chropowatości, falistości i kształtu) metodą optyczną (rys. 3.16) zastosowano mikroskop interferometryczny Talysurf CCI firmy Taylor Hobson, wykorzystujący interferometrię światła białego (ang. White Light Interferometry - WLI). Do analizy struktury geometrycznej powierzchni (poprzez bezstykowe skanowanie powierzchni) stosuje się zjawisko interferencji światła białego.



Rys. 3.16. Mikroskop interferometryczny Talysurf CCI firmy Taylor Hobson

Mikroskop interferometryczny dysponuje specjalistycznym oprogramowaniem metrologicznym TalyMap Platinum v. 6.1, umożliwiającym analizę powierzchni 3D oraz profilu 2D. Wynikiem pomiaru jest obraz interferometryczny (mapa) powierzchni o wysokiej rozdzielczości, wynoszącej 0,01 nm w osi Z. Mikroskop zastosowano do uzyskania obrazu struktury geometrycznej badanej powierzchni powłok polimerowych w układach 3D i w 2D.

Wyniki badań WLIM (White Light Interference Microscope) ukształtowania powierzchni powłoki przedstawiono w postaci obrazów przestrzennych 3D i profilu 2D. Obrazy analizowanej powierzchni uzyskano stosując obiektyw 10x.

❖ Metodyka pomiaru widm FTIR

Widma uzyskano za pomocą spektrofotometru FT/IR-6200 (firmy Jasco), stosując następujące parametry: zakres spektralny $4000\div 650\text{ cm}^{-1}$, rozdzielczość spektralna 4 cm^{-1} , ilość uśrednianych skanów 30. Widma zarejestrowano techniką odbiciową ATR, używając kryształu, wytworzonego z selenku cynku.



Rys. 3.17. Skaningowy mikroskop elektronowy FT/IR-6200 (firmy Jasco)

❖ Metodyka wyznaczania charakterystyk DSC

W ocenie odporności cieplej powłok epoksydowych zastosowano skaningową kalorymetrię różnicową (DSC). W badaniach charakterystyk DSC zastosowano próbki powłok epoksydowych w postaci proszku, otrzymanego w wyniku ścierania warstwy nawierzchniowej powłoki epoksydowej. Średnia masa próbek używanych w badanych wynosiła $3,8\pm 0,1\text{ mg}$.

Pomiary charakterystyk DSC wykonano za pomocą analizatora termicznego LABSystem TG /DSC (firmy SETARAM), rys. 3.18.



Rys. 3.18. Analizator termiczny LABSystem TG /DSC (firmy SETARAM)

Eksperyment prowadzono ze stałą szybkością wzrostu temperatury, w warunkach dynamicznych w atmosferze tlenu (gazu utleniającego). Odporność oksydacyjną badanych powłok epoksydowych wyznaczono na podstawie krzywej DSC oceniając temperaturę, przy której zachodzą pierwsze zmiany energetyczne w próbce. Warunki pomiarów DSC opisano w tabeli 3.5.

Tabela 3.5. Warunki pomiarów DSC

Zakres temperatury	20÷400°C
Szybkość nagrzewania	10°C/min
Atmosfera utleniająca	O ₂

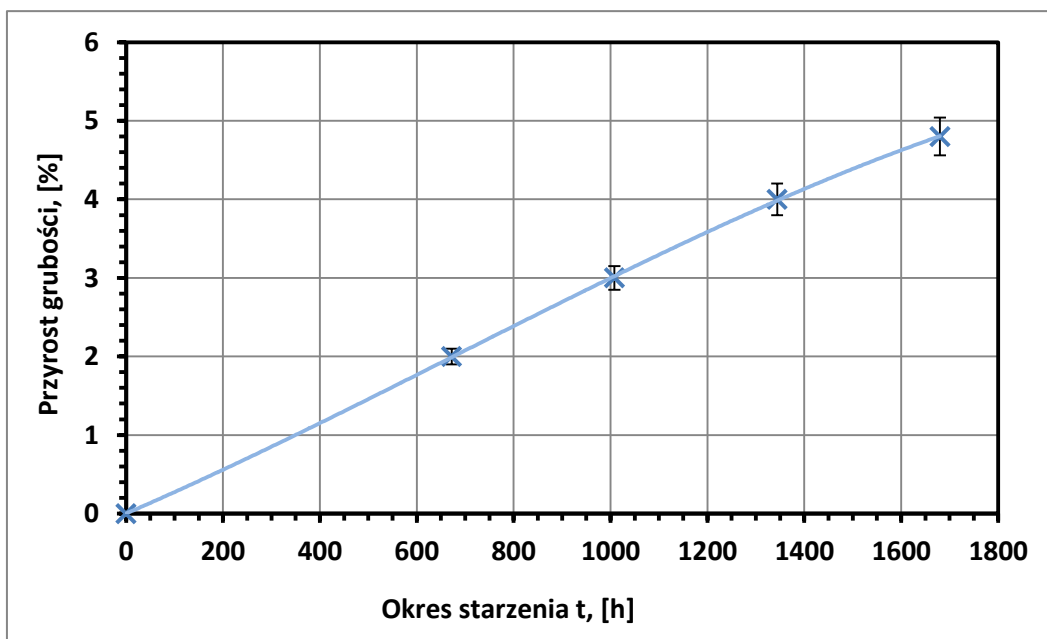
4. Analiza i ocena właściwości fizykochemicznych powłok epoksydowych starzonych solanką na podstawie badań normowych

- 4.1. Charakterystyka przyrostu grubości powłok epoksydowych starzonych solanką
- 4.2. Charakterystyki chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką
- 4.3. Charakterystyki połysku powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką
- 4.4. Charakterystyki twardości powłok epoksydowych starzonych solanką
- 4.5. Charakterystyka przyrostu masy powłok epoksydowych starzonych solanką

4.1. Charakterystyka przyrostu grubości powłok epoksydowych starzonych solanką

Badanie grubości powłok epoksydowych starzonych solanką wykonano przy użyciu Aparatu Elcometer 456C, zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 2808:2020-01.

Charakterystykę przyrostu grubości powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 0÷1680 h zawarto na rysunku 4.1., zaś w tabeli 4.1. przedstawiono równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 tej charakterystyki.



Rys. 4.1. Charakterystyka przyrostu grubości powłok epoksydowych starzonych solanką

Tabela 4.1. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki przyrostu grubości powłok epoksydowych starzonych solanką

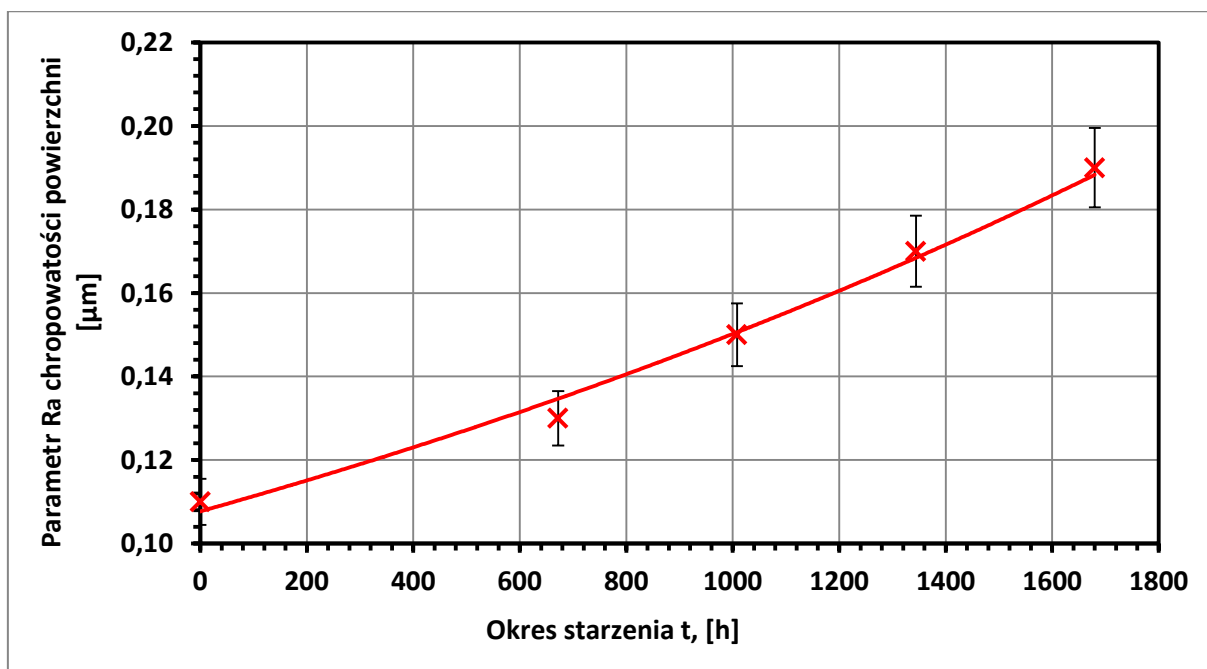
Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
Przyrost grubości	$y = -3E-10x^3 + 6E-07x^2 + 0,0027x + 0,0011$	0,9999

Starzenie solanką spowodowało progresywny przyrost grubości powłok epoksydowych (rys. 4.1). Po starzeniu powłok w okresie 0÷1680 h przyrost grubości powłok wyniósł 4,8%.

4.2. Charakterystyki chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką

Badanie chropowatości powłoki epoksydowej starzonej solanką wykonano wg PN-M-04251:1987, przy użyciu Testera Hommel T500.

Charakterystykę parametru Ra chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 0÷1680 h zawarto na rysunku 4.2., zaś w tabeli 4.2., przedstawiono równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 tej charakterystyki.



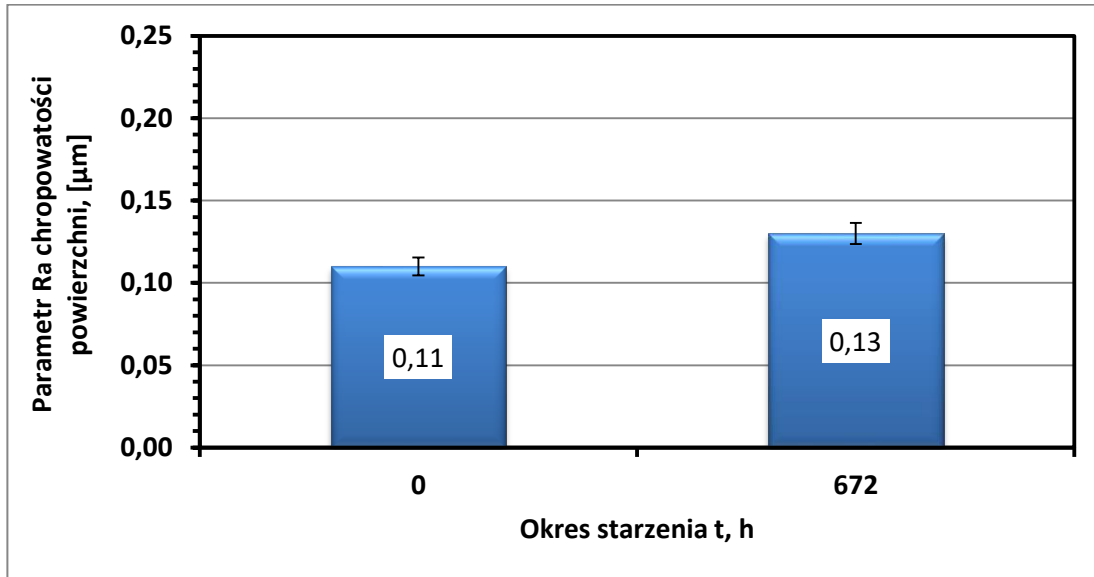
Rys. 4.2. Charakterystyka parametru Ra chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką

Tabela 4.2. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 parametru Ra chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką

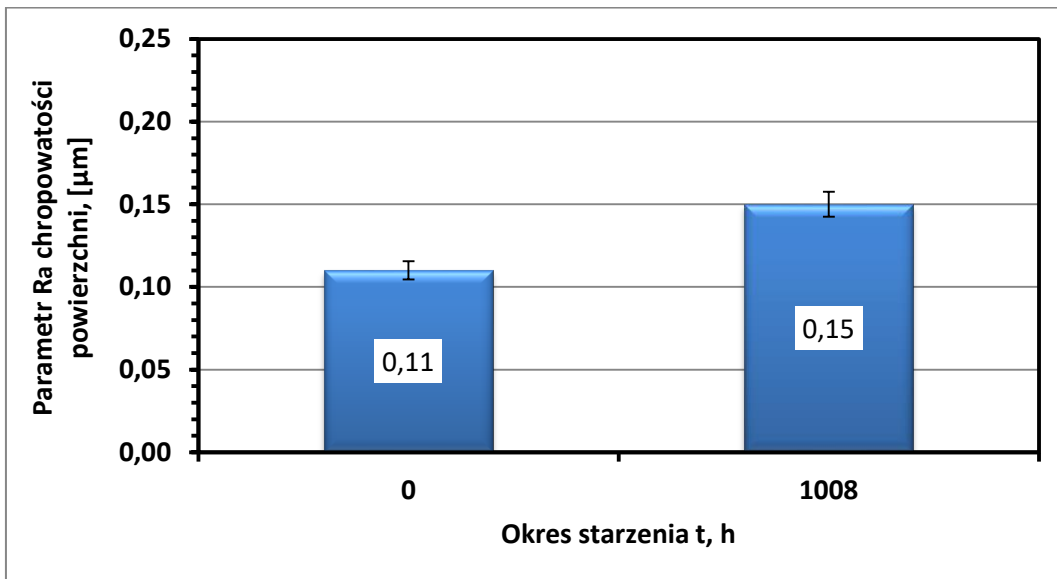
Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
Parametr Ra	$y = 0,1077e^{0,0003x}$	0,9899

Starzenie solanką spowodowało progresywne zwiększanie parametru Ra chropowatości powierzchni powłok epoksydowych (rys.4.2). Po starzeniu powłok w okresie 0÷1680 h parametr Ra wzrósł o 73%.

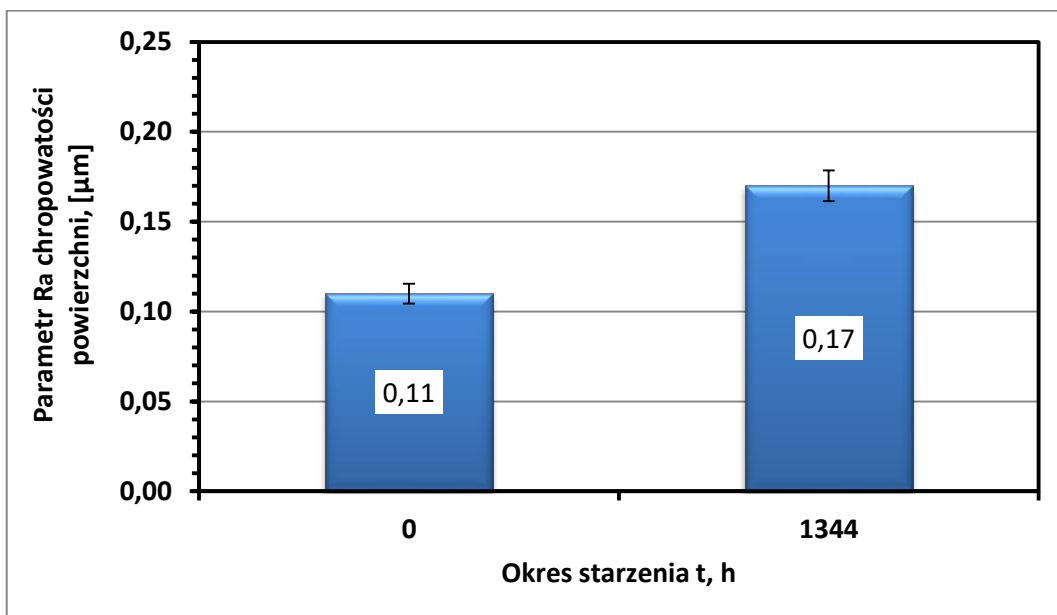
Wykresy słupkowe wyników pomiarów parametru Ra chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką przedstawiono na rysunkach 4.3.÷4.6.



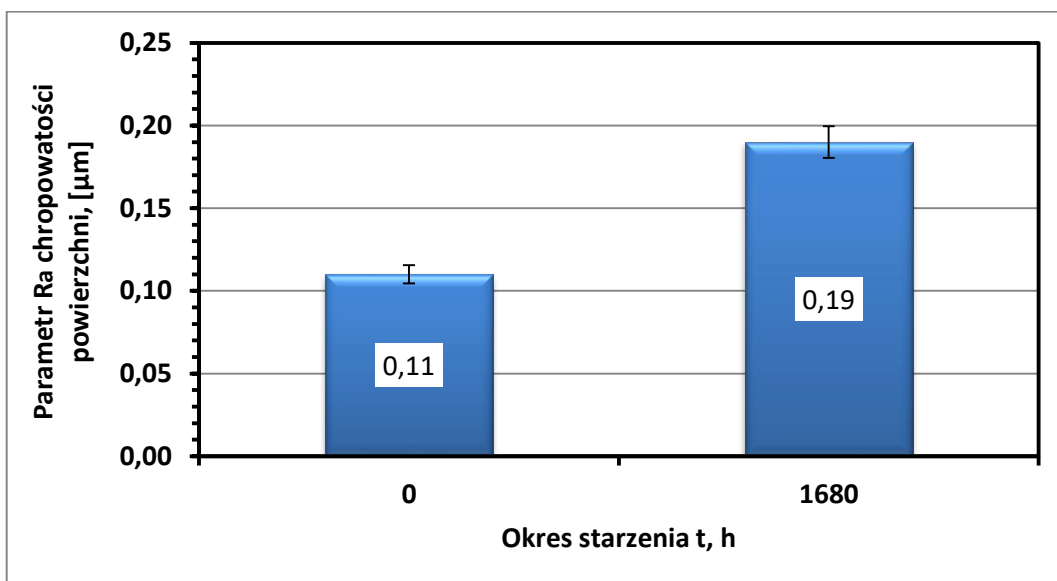
Rys. 4.3. Charakterystyka parametru Ra chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 672 h



Rys. 4.4. Charakterystyka parametru Ra chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1008 h

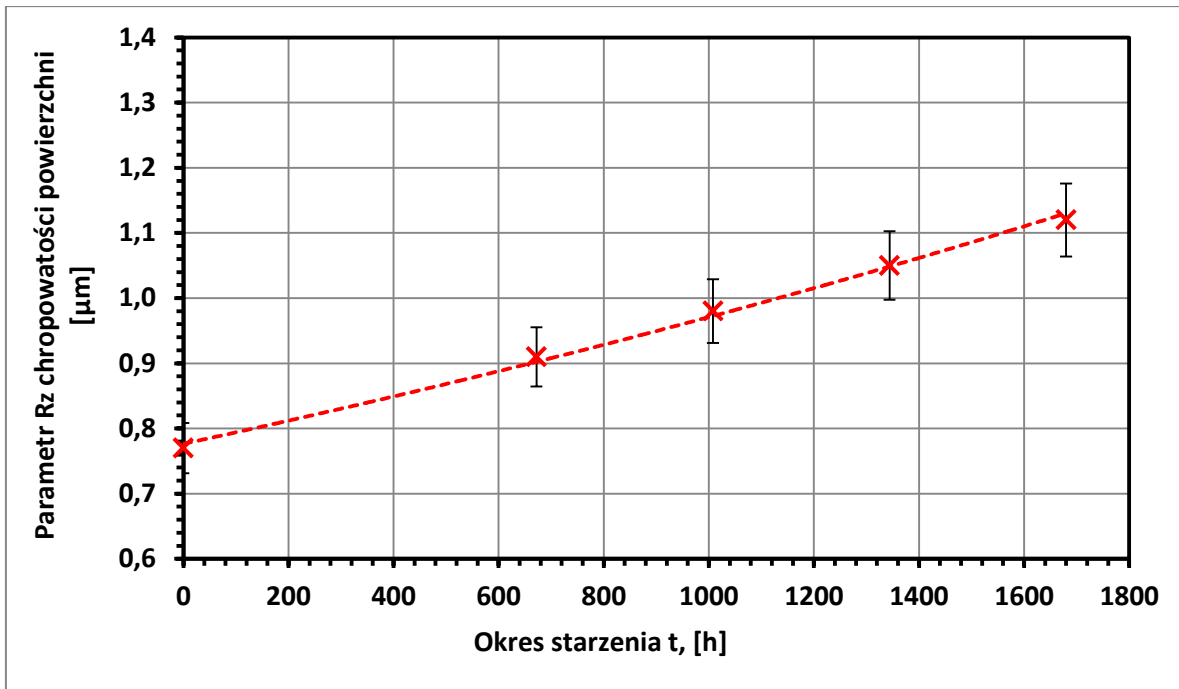


Rys. 4.5. Charakterystyka parametru Ra chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1344 h



Rys. 4.6. Charakterystyka parametru Ra chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1680 h

Charakterystykę parametru Rz chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 0÷1680 h zawarto na rysunku 4.7., zaś w tabeli 4.3., przedstawiono równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 tej charakterystyki.



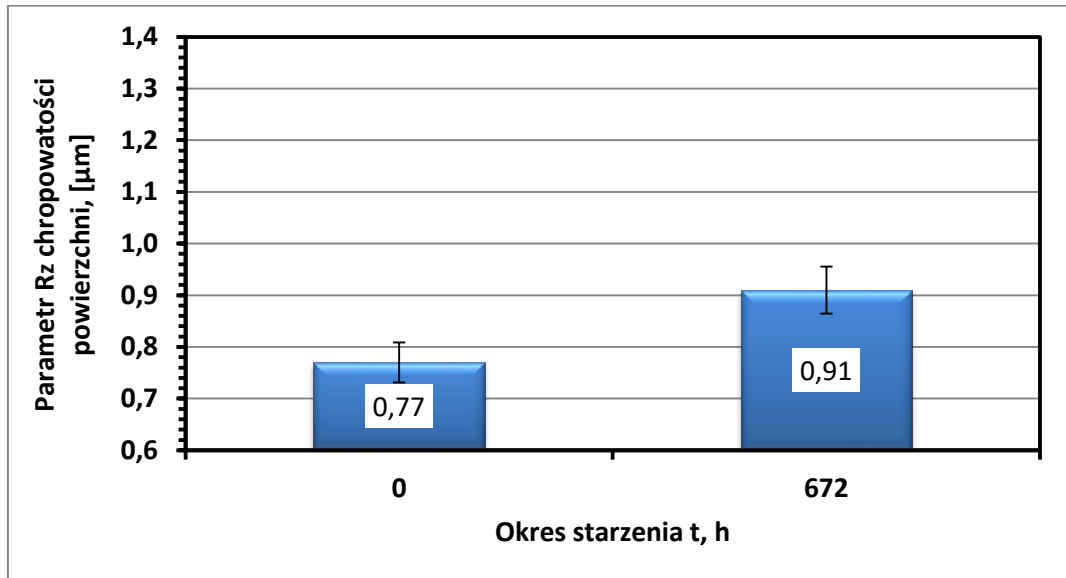
Rys. 4.7. Charakterystyka parametru Rz chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką

Tabela 4.3. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki parametru Rz chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką

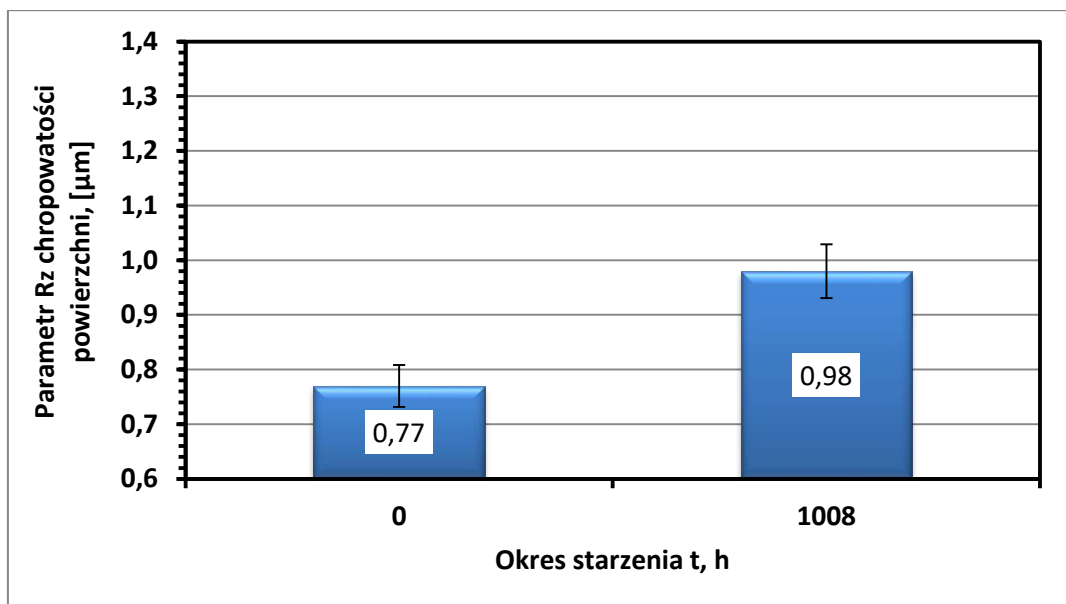
Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
Parametr Rz	$y = 0,7765e^{0,0002x}$	0,9966

Starzenie solanką spowodowało progresywne zwiększanie parametru Rz chropowatości powierzchni powłok epoksydowych (rys.4.7). Po starzeniu powłok w okresie 0÷1680 h parametr Ra wzrósł o 45%.

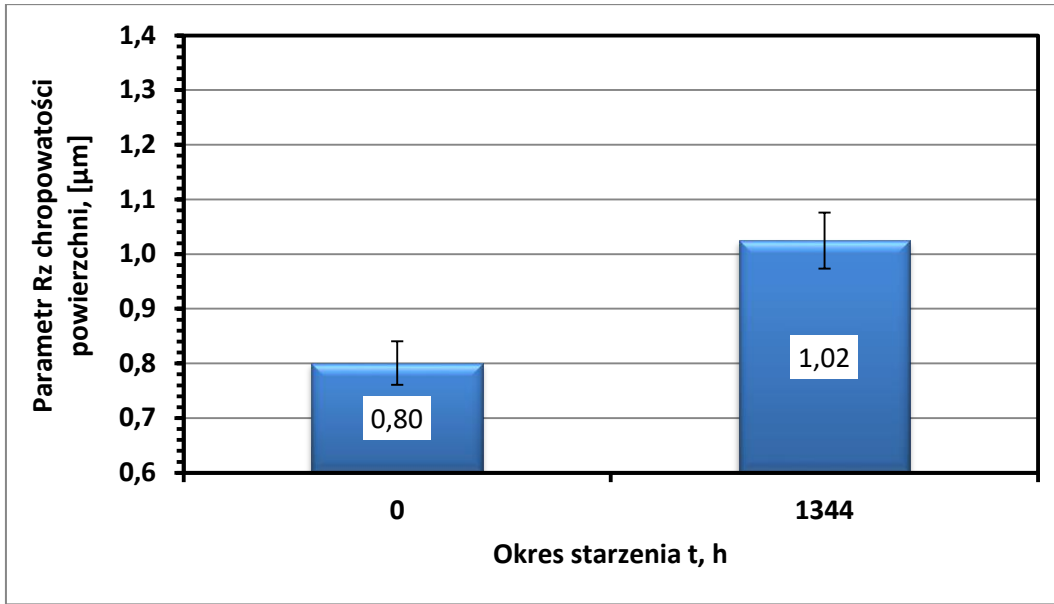
Wykresy słupkowe wyników parametru Rz chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką przedstawiono na rysunkach 4.8. ÷ 4.11.



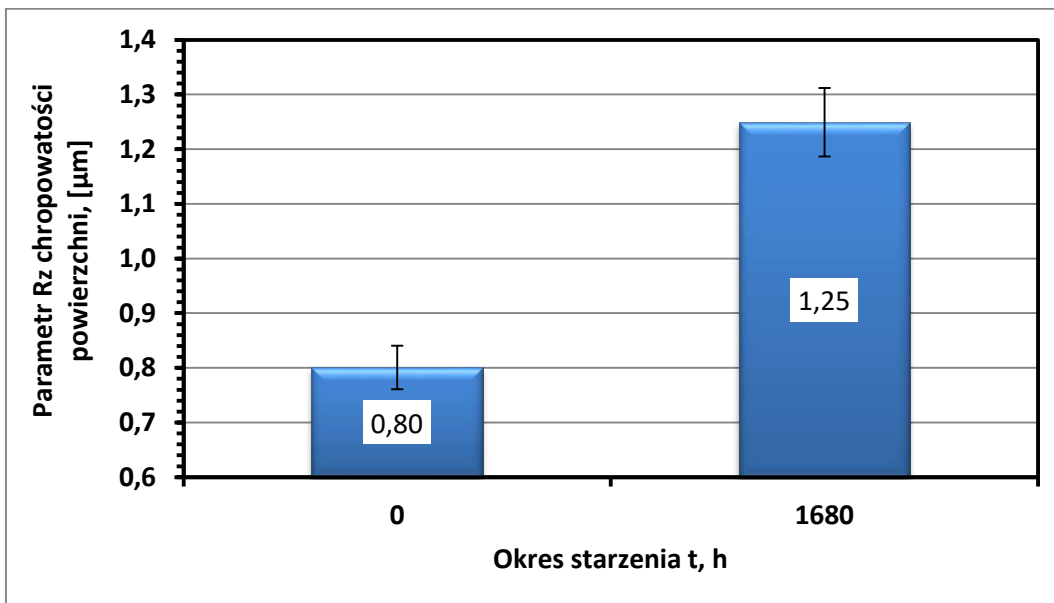
Rys. 4.8. Charakterystyka parametru Rz chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 672 h



Rys. 4.9. Charakterystyka parametru Rz chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1008 h

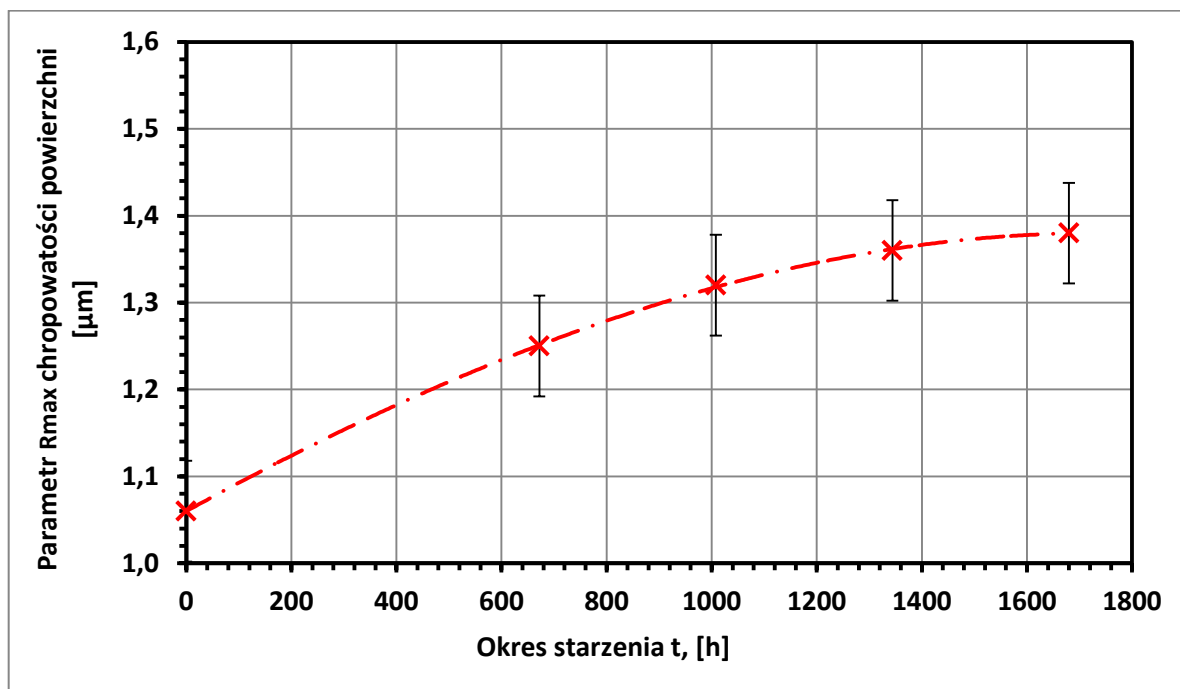


Rys. 4.10. Charakterystyka parametru Rz chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1344 h



Rys. 4.11. Charakterystyka parametru Rz chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1680 h

Charakterystykę parametru R_{max} chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 0÷1680 h zawarto na rysunku 4.12., zaś w tabeli 4.4., przedstawiono równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 tej charakterystyki.



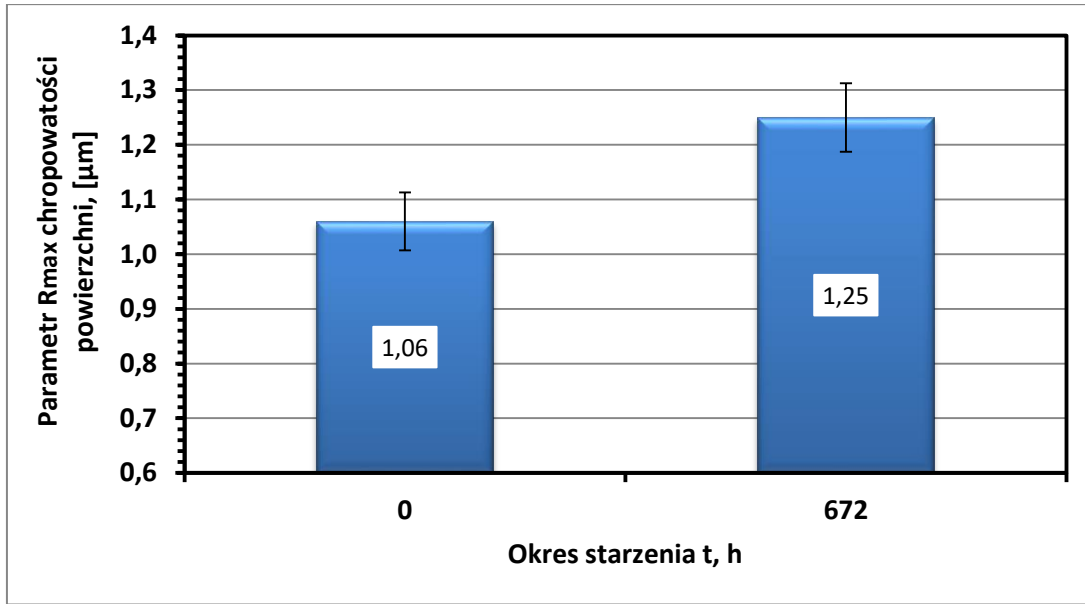
Rys. 4.12. Charakterystyka parametru Rmax chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką

Tabela 4.4. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R² charakterystyki parametru Rmax chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką

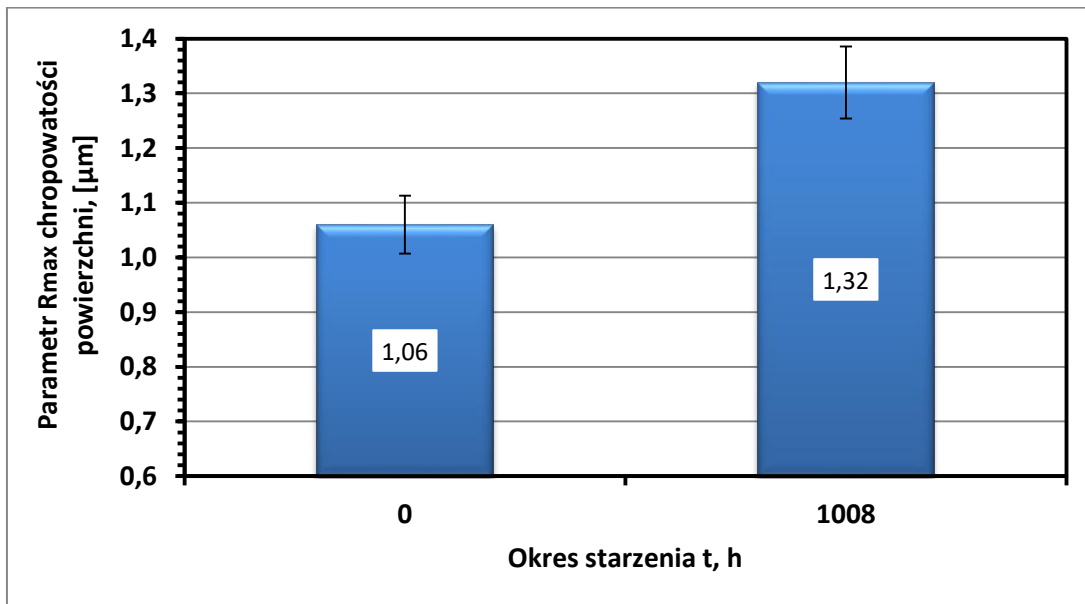
Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R ²
Parametr Rmax	$y = -1E-11x^3 - 6E-08x^2 + 0,0003x + 1,0599$	0,9999

Starzenie solanką spowodowało progresywne zwiększanie parametru Rmax chropowatości powierzchni powłok epoksydowych (rys.4.12). Po starzeniu powłok w okresie 0 ÷ 1680 h parametr Rmax wzrósł o 30%.

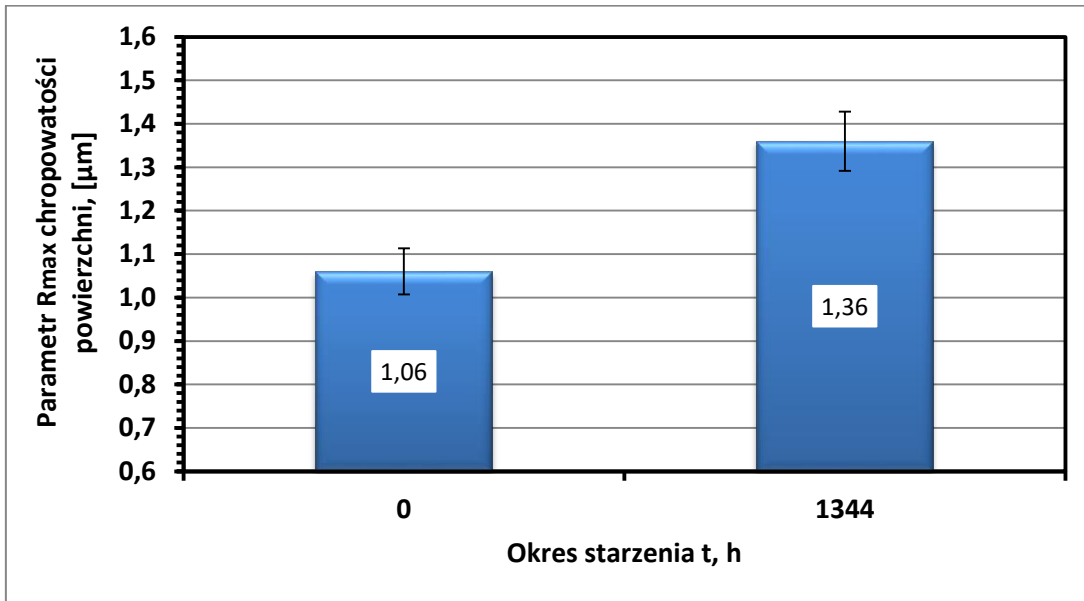
Wykresy słupkowe wyników pomiarów parametru Rmax chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką przedstawiono na rysunkach 4.13. ÷ 4.16.



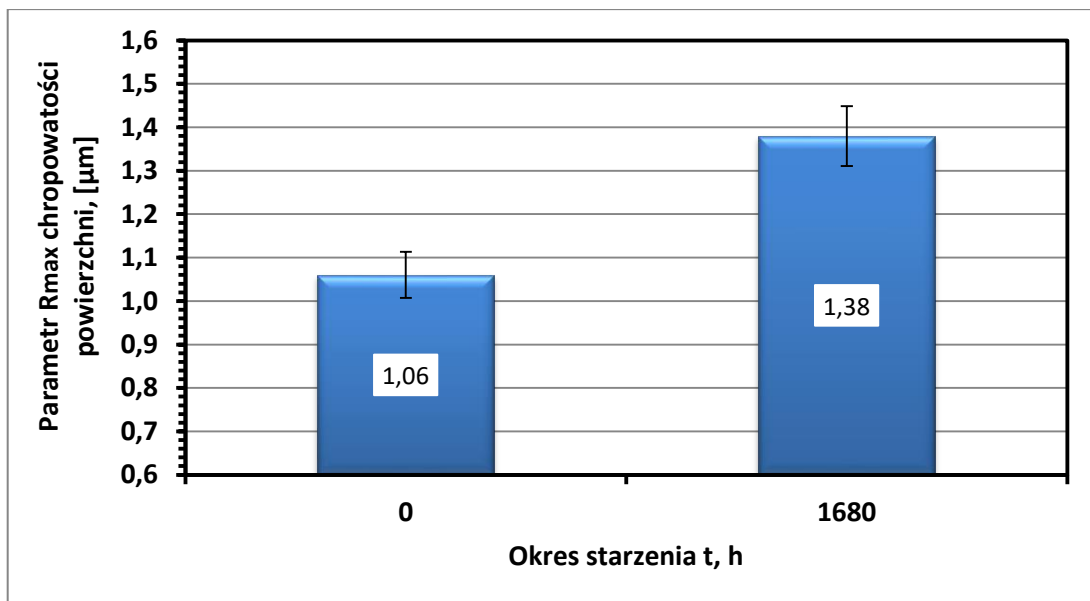
Rys. 4.13. Charakterystyka parametru Rmax chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 672 h



Rys. 4.14. Charakterystyka parametru Rmax chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1008 h



Rys. 4.15. Charakterystyka parametru Rmax chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1344 h

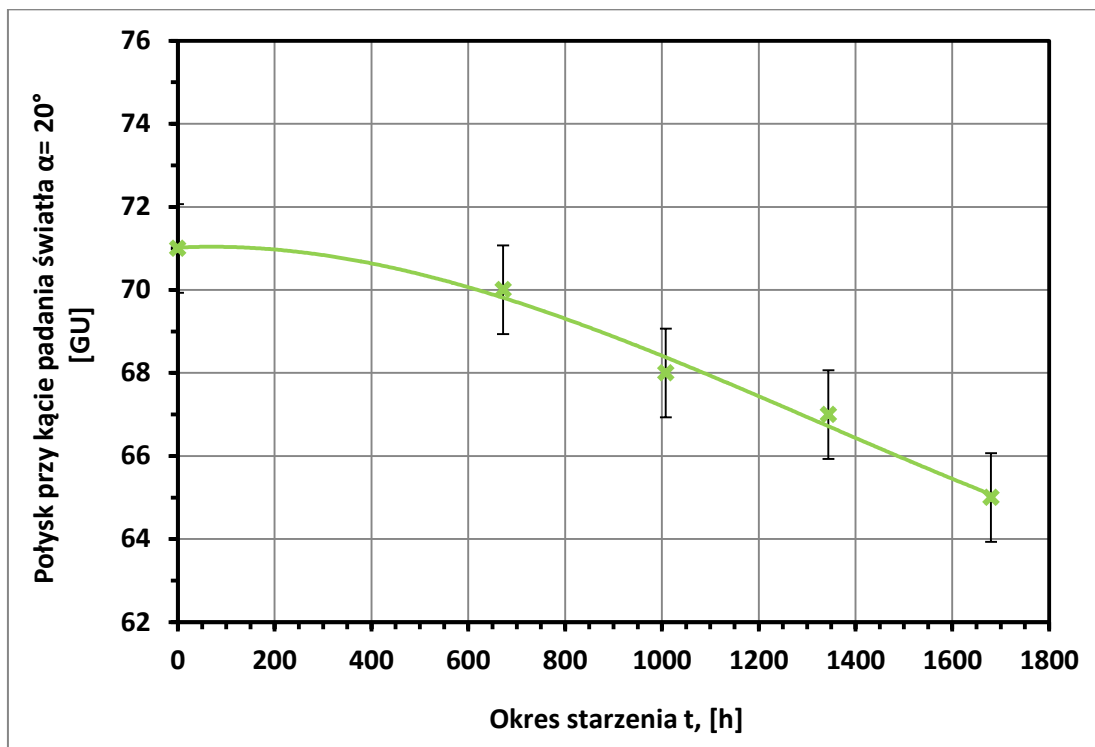


Rys. 4.16. Charakterystyka parametru Rmax chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1680 h

4.3. Charakterystyki połysku powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką

Badanie połysku powłok epoksydowych starzonych solanką przeprowadzono wg PN-EN ISO 2813:2014-11, przy użyciu połyskomierza NOVO-GLOSS Elcometer 402.

Charakterystykę pomiarów połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 0÷1680 h przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$ zawarto na rysunku 4.17., zaś w tabeli 4.5., przedstawiono równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 tej charakterystyki.



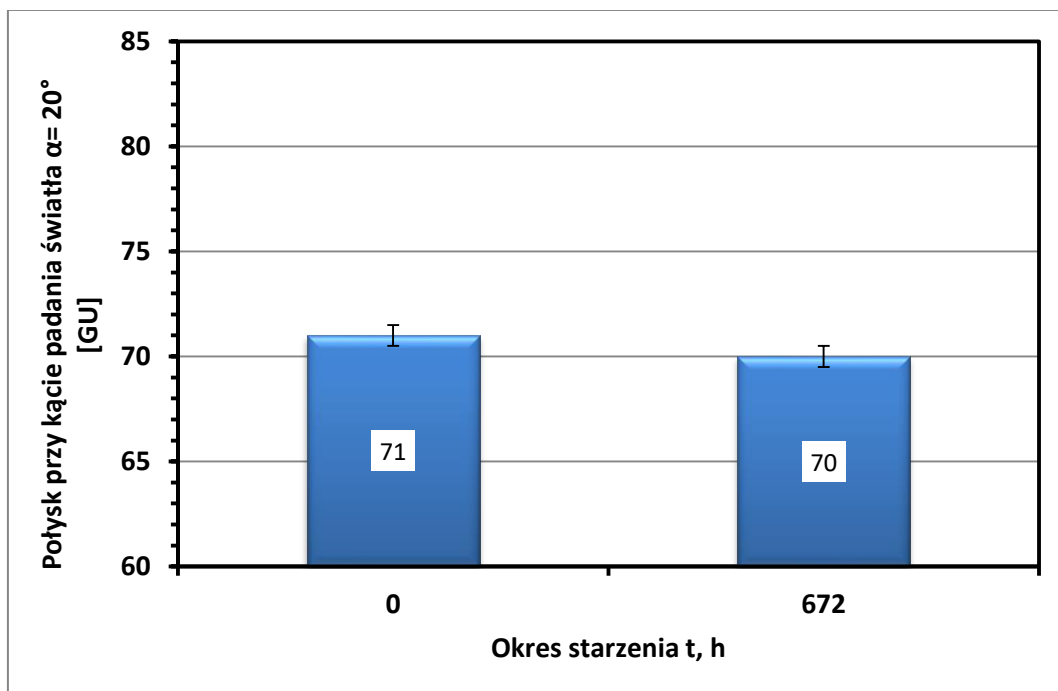
Rys. 4.17. Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką - przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$

Tabela 4.5. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki połysku powłok epoksydowych starzonych solanką - przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$

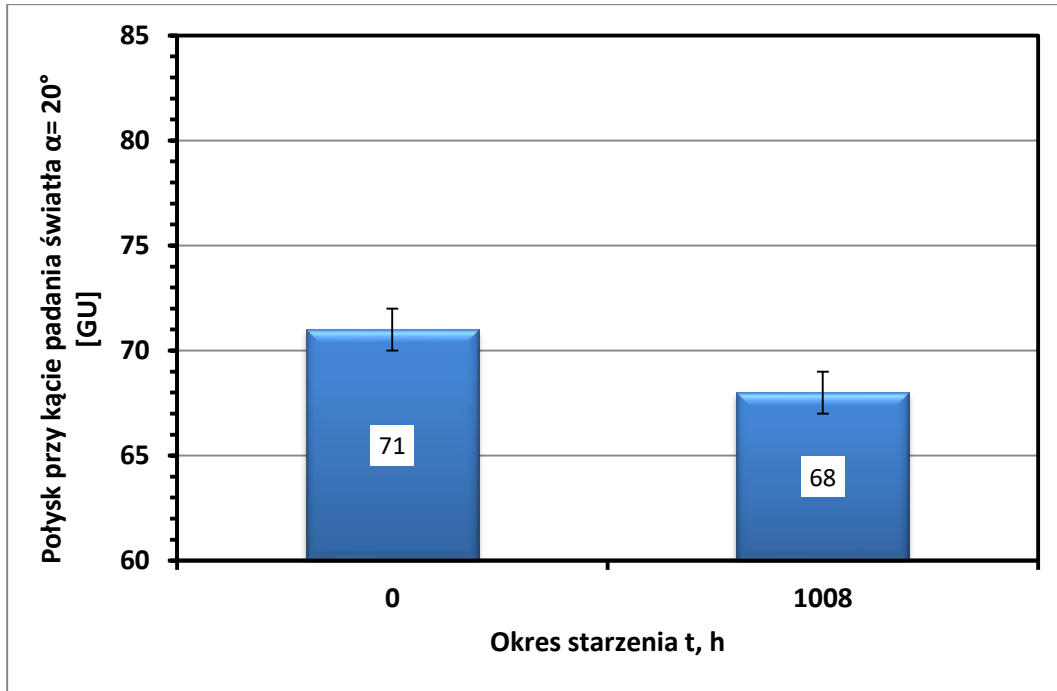
Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
Połysk przy $\alpha=20^\circ$	$y = 1E-09x^3 - 4E-06x^2 + 0,0006x + 71,019$	0,9884

Starzenie solanką spowodowało nieznaczne obniżenie wartości połysku powierzchni powłok epoksydowych przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$ (rys. 4.17). Po starzeniu powłok w okresie 0÷1680 h połysk ten uległ obniżeniu o 8%.

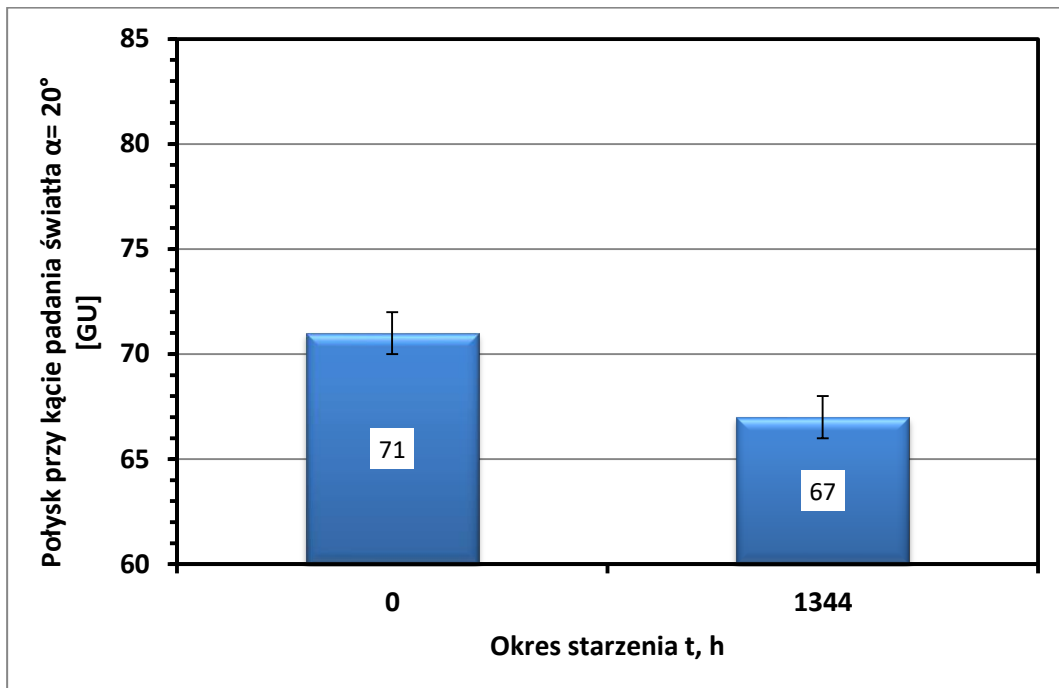
Wykresy słupkowe wyników pomiarów połysku powłok epoksydowych starzonych solanką, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$, przedstawiono na rysunkach 4.18 ÷ 4.21.



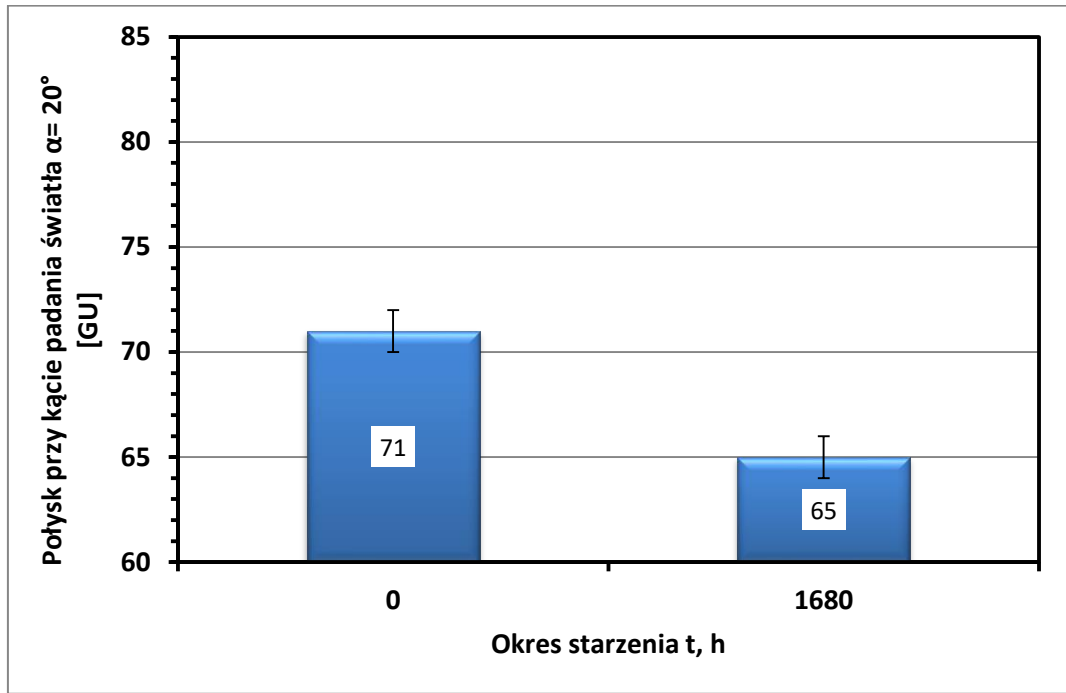
Rys. 4.18. Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 672 h – przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$



Rys. 4.19. Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1008 h – przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$

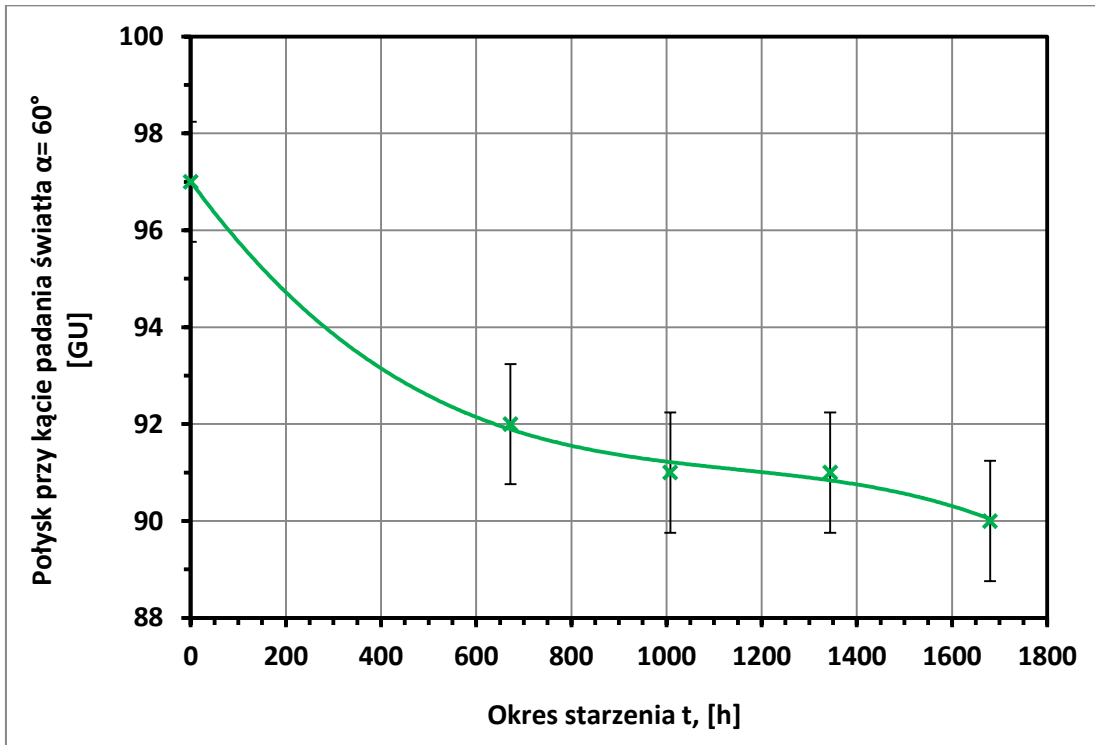


Rys. 4.20. Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1344 h – przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$



Rys. 4.21. Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1680 h – przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$

Charakterystykę pomiarów połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 0÷1680 h przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$ zawarto na rysunku 4.22., zaś w tabeli 4.6., przedstawiono równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 tej charakterystyki.



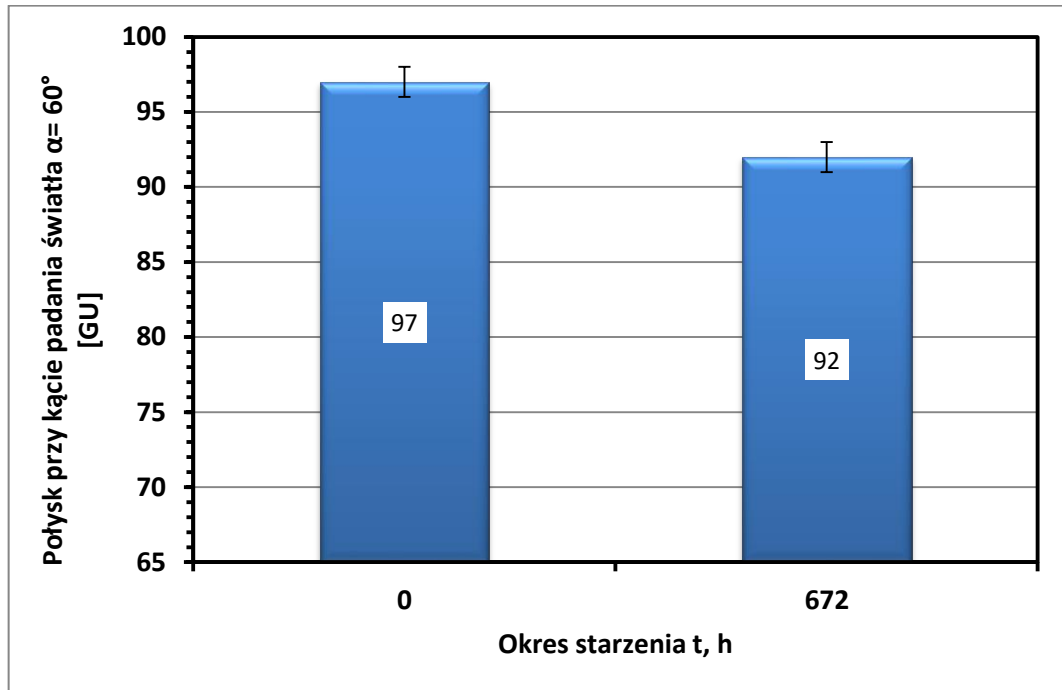
Rys. 4.22. Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką - przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$

Tabela 4.6. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki połysku powłok epoksydowych starzonych solanką - przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$

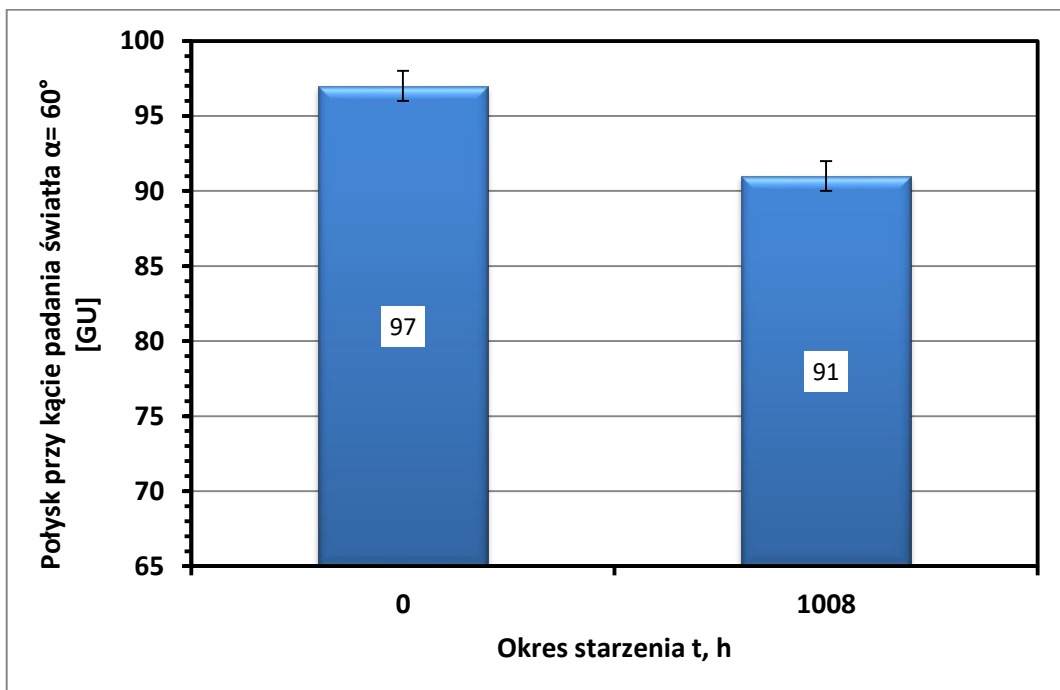
Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
Połysk przy $\alpha=60^\circ$	$y = -3E-09x^3 + 1E-05x^2 - 0,0135x + 97,011$	0,9972

Starzenie solanką spowodowało nieznaczne obniżenie wartości połysku powierzchni powłok epoksydowych przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$ (rys. 4.22). Po starzeniu powłok w okresie 0 ÷ 1680 h połysk ten uległ obniżeniu o 7%.

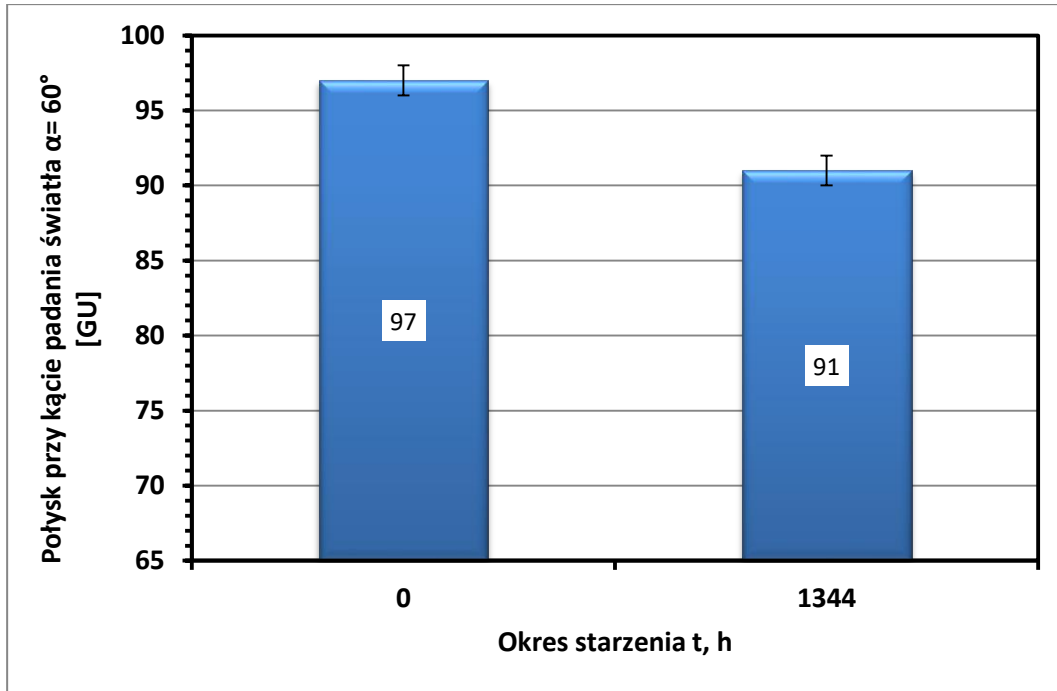
Wykresy słupkowe wyników pomiarów połysku powłok epoksydowych starzonych solanką, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$, przedstawiono na rysunkach 4.23 ÷ 4.26.



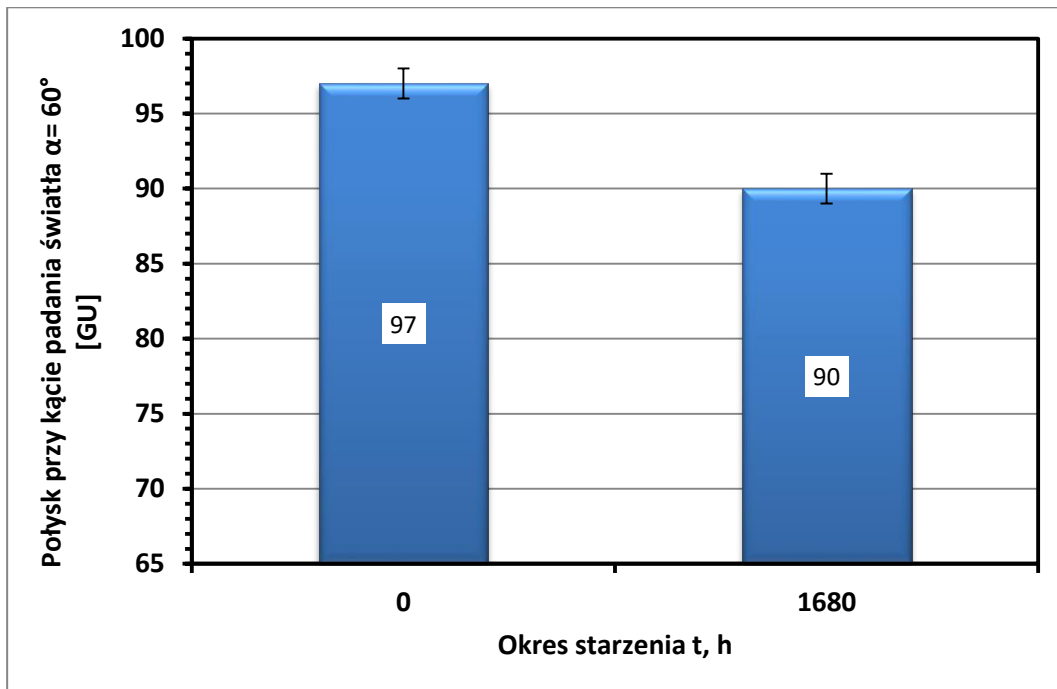
Rys. 4.23. Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 672 h – przy kącie padania światła α=60°



Rys. 4.24. Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1008 h – przy kącie padania światła α=60°

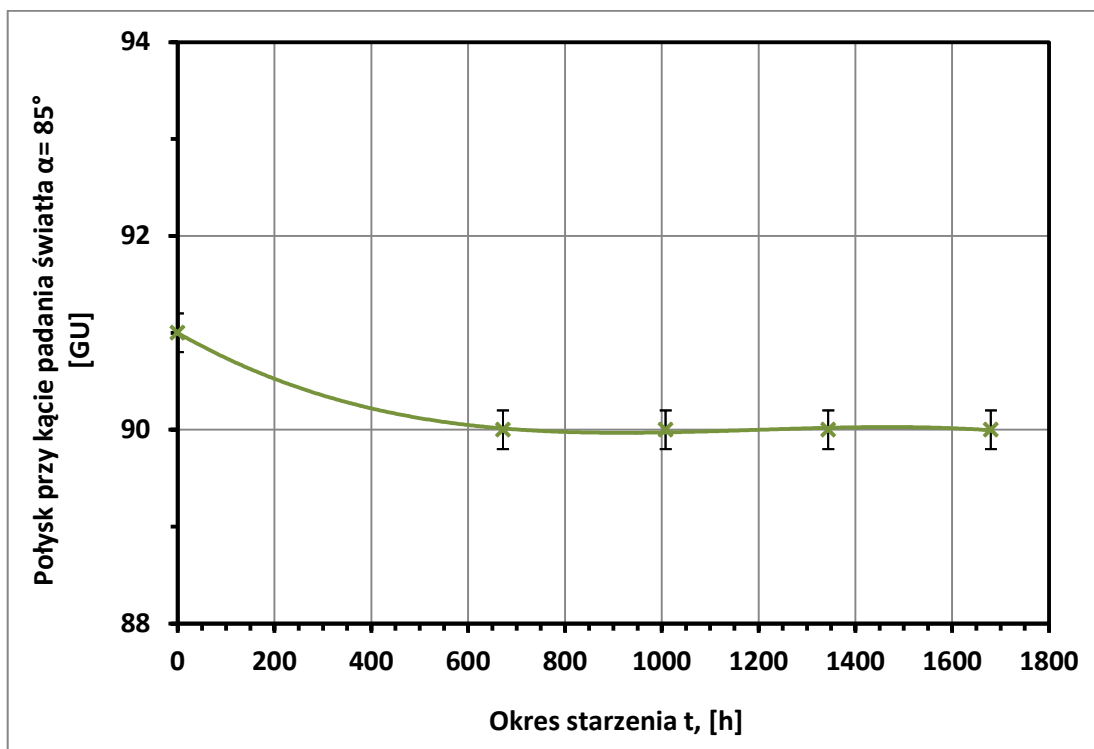


Rys. 4.25. Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1344 h – przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$



Rys. 4.26. Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1680 h – przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$

Charakterystykę pomiarów połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 0÷1680 h przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$ zawarto na rysunku 4.27., zaś w tabeli 4.7., przedstawiono równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 tej charakterystyki.



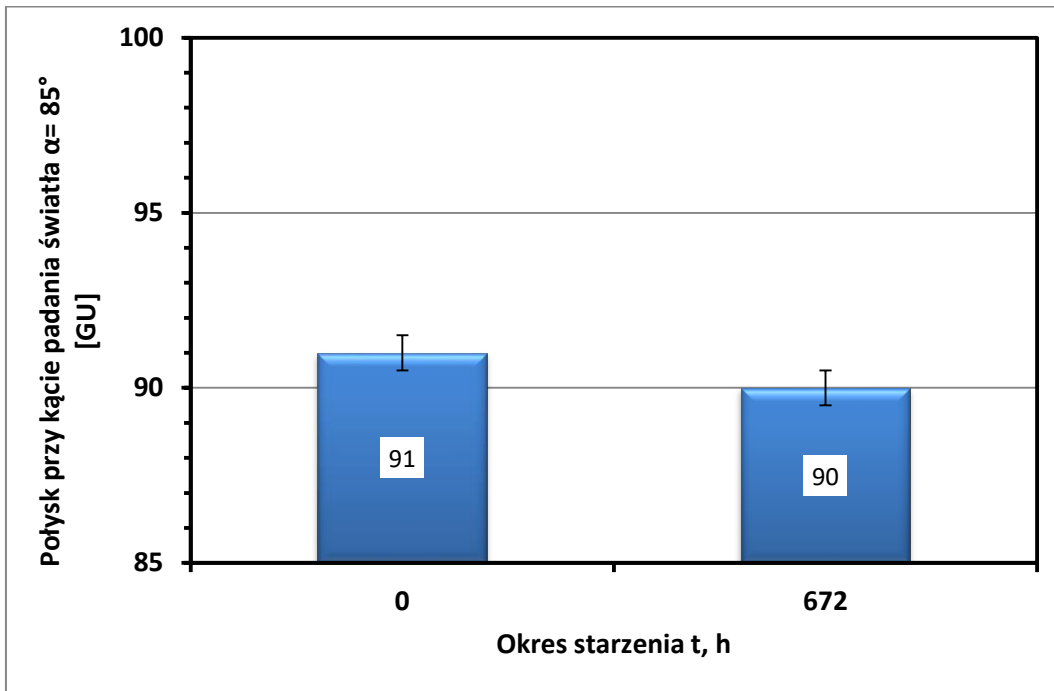
Rys. 4.27. Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką - przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$

Tabela 4.7. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki połysku powłok epoksydowych starzonych solanką - przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$

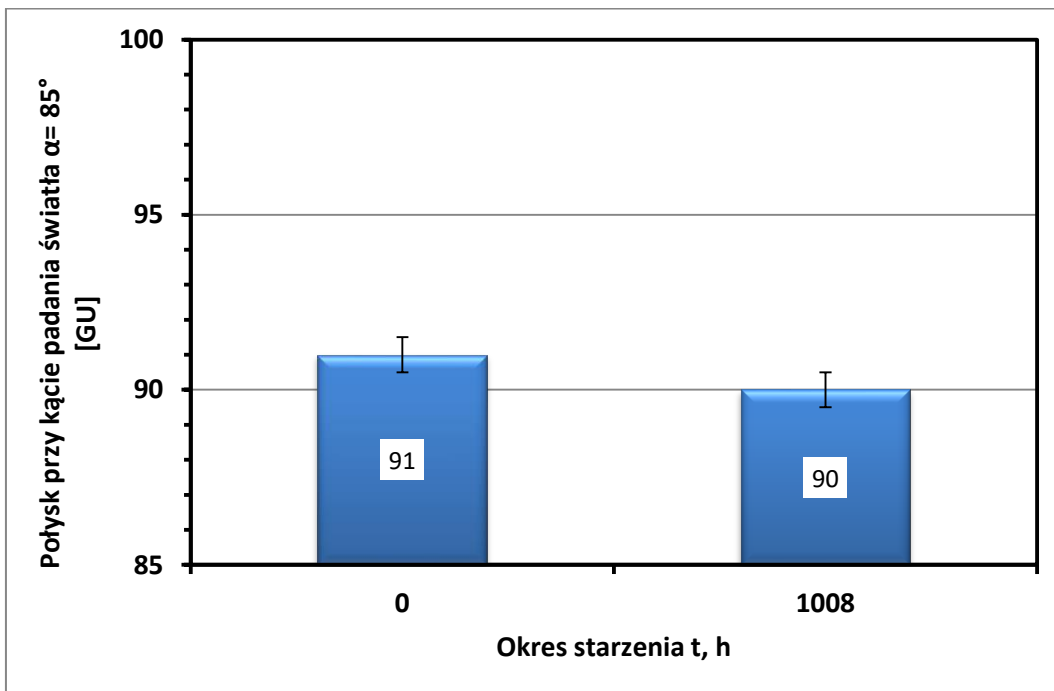
Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
Połysk przy $\alpha=85^\circ$	$y = -7E-10x^3 + 3E-06x^2 - 0,0028x + 90,99$	0,9983

Starzenie solanką spowodowało nieznaczne obniżenie wartości połysku powierzchni powłok epoksydowych przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$ (rys. 4.27). Po starzeniu powłok w okresie 0÷1680 h połysk ten uległ obniżeniu o 1%.

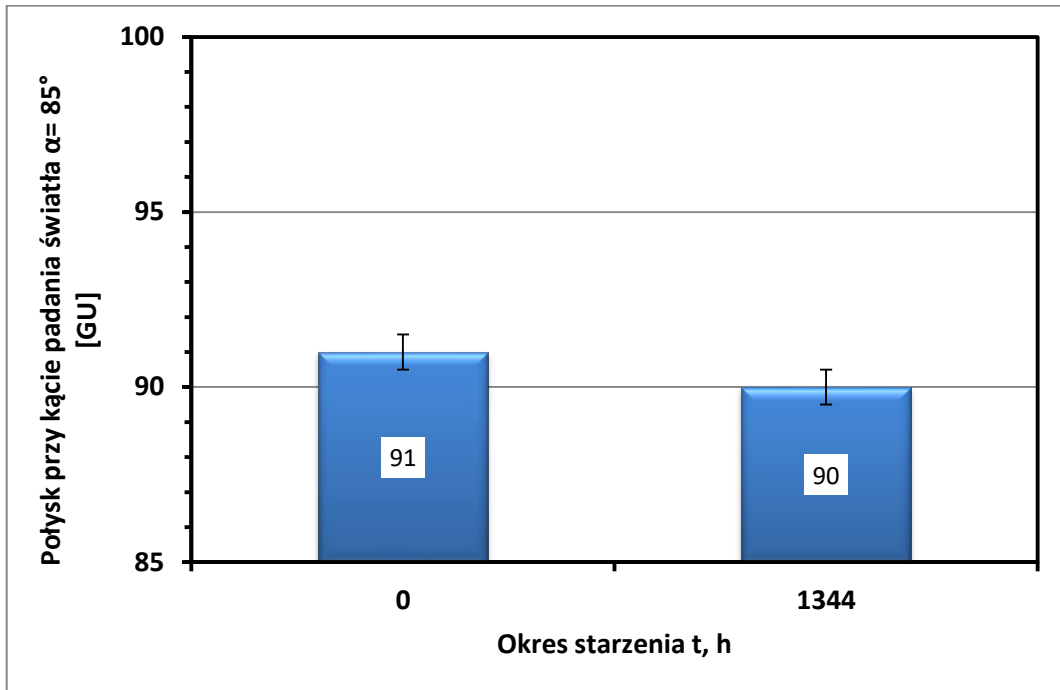
Wykresy słupkowe wyników pomiarów połysku powłok epoksydowych starzonych solanką, przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$, przedstawiono na rysunkach 4.28 ÷ 4.31.



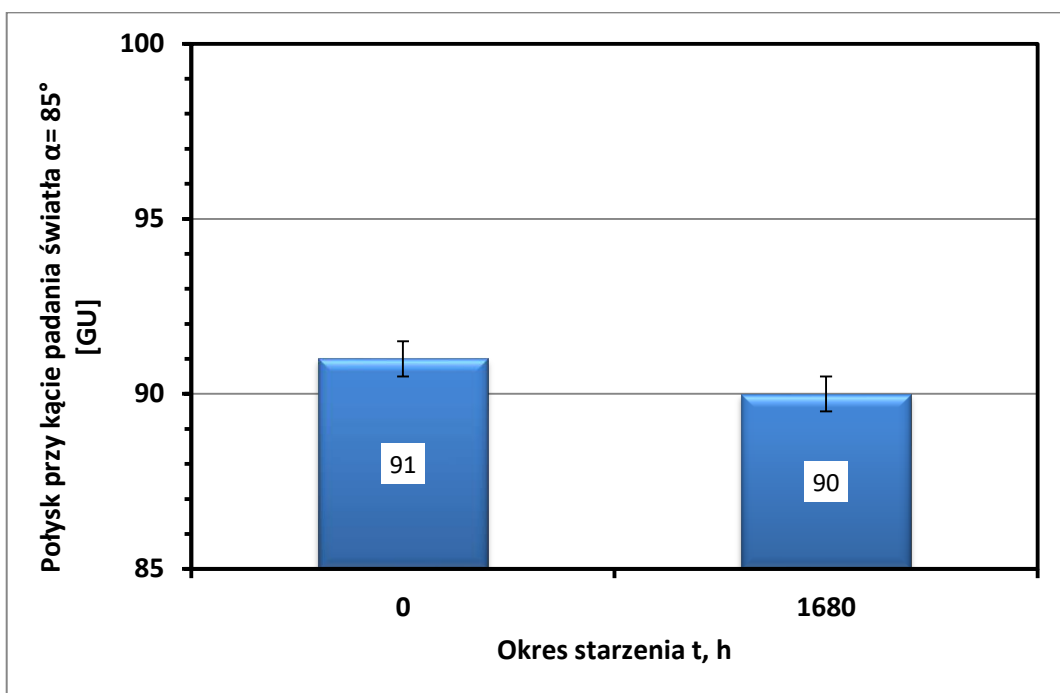
Rys. 4.28. Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 672 h – przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$



Rys. 4.29. Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1008 h – przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$



Rys. 4.30. Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1344 h – przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$

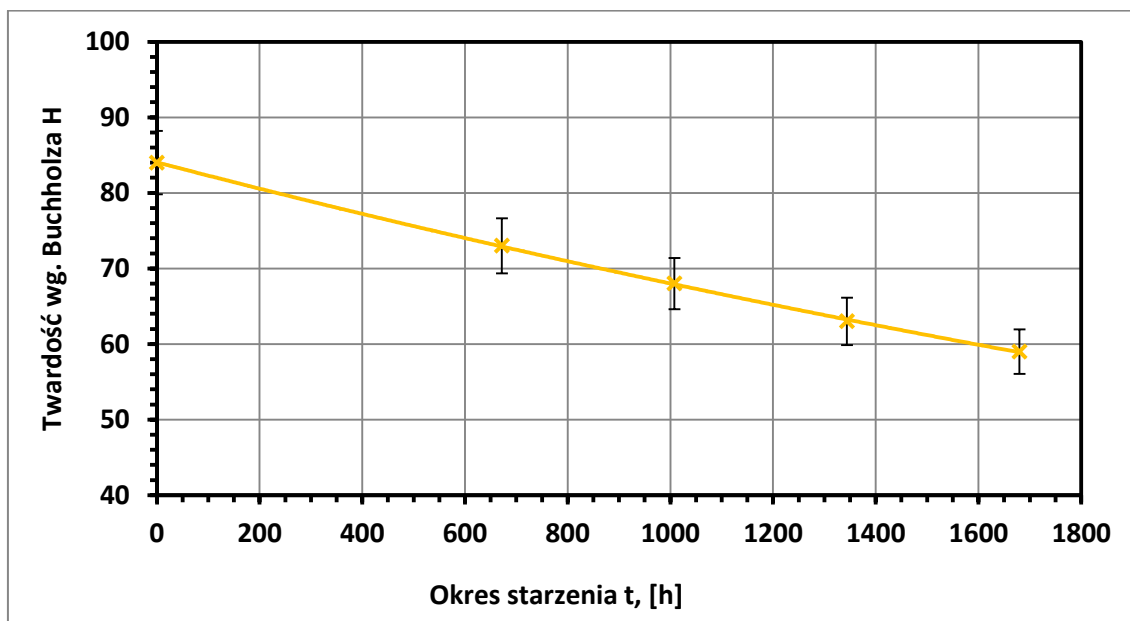


Rys. 4.31. Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1680 h – przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$

4.4. Charakterystyka twardości powłok epoksydowych starzonych solanką

Badanie twardości powłok epoksydowych starzonych solanką przeprowadzono zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 2815:2004, dotyczącej badań twardości wg. Buchholza oraz metodą ołówkową (PN-EN ISO 15184:2020-07).

Charakterystykę pomiarów twardości wg Buchholza powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 0÷1680 h zawarto na rysunku 4.32., zaś w tabeli 4.8., przedstawiono równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 tej charakterystyki.



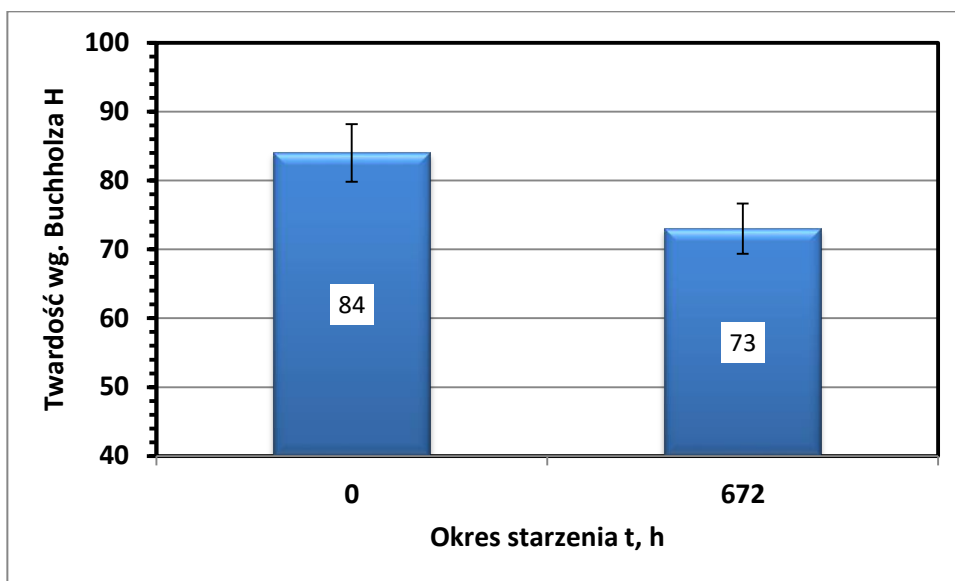
Rys. 4.32. Charakterystyka twardości wg Buchholza powłok epoksydowych starzonych solanką

Tabela 4.8. Równania linii trendu charakterystyki twardości (wg Buchholza) powłok epoksydowych starzonych solanką

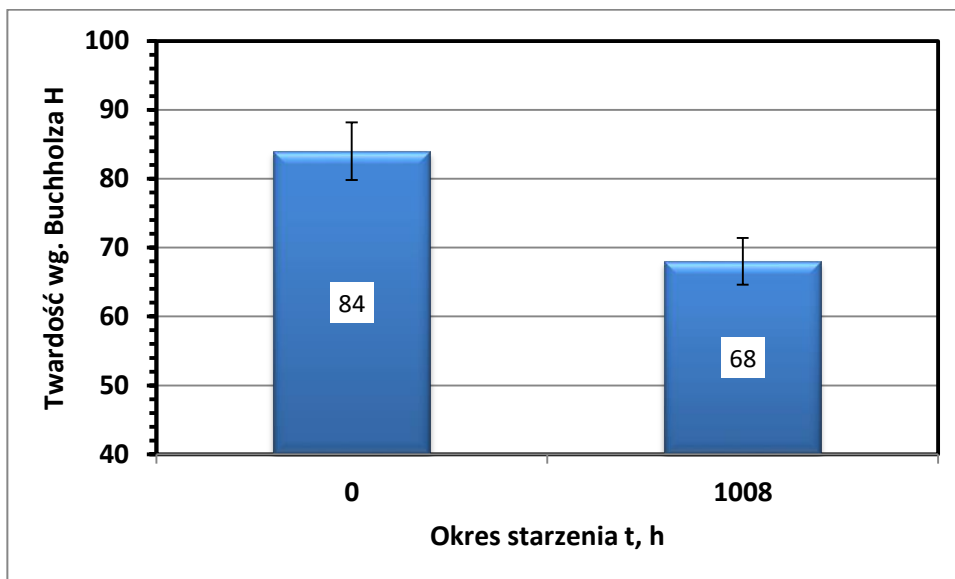
Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji
Twardość wg Buchholza	$y = 84,049e^{-2E-04x}$	0,9997

Starzenie solanką spowodowało progresywne obniżanie wartości twardości wg. Buchcolza powłok epoksydowych (rys. 4.32). Po starzeniu powłok w okresie 0÷1680 h twardość uległa obniżeniu o 30%.

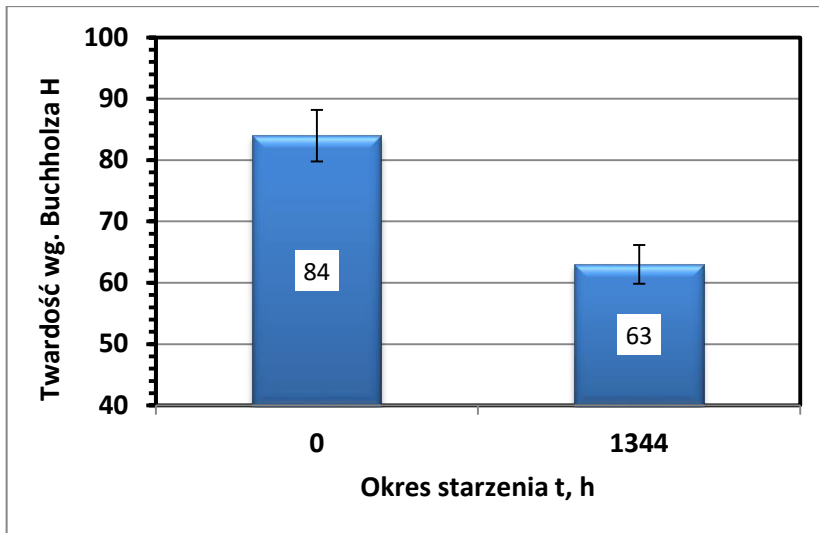
Wykresy słupkowe wyników pomiarów twardości wg. Buchholza powłok epoksydowych starzonych solanką przedstawiono na rysunkach 4.33 ÷ 4.36.



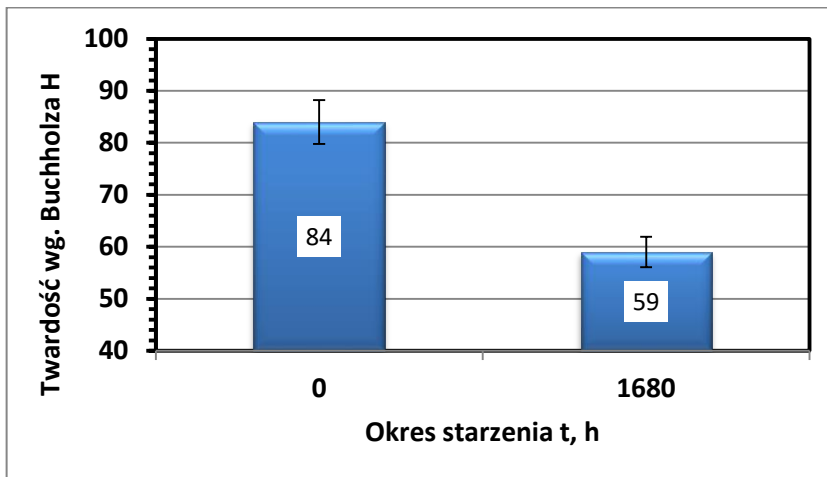
Rys. 4.33. Charakterystyka twardości wg Buchholza powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 672 h



Rys. 4.34. Charakterystyka twardości wg Buchholza powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1008 h



Rys. 4.35. Charakterystyka twardości wg Buchholza powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1344 h



Rys. 4.36. Charakterystyka twardości wg Buchholza powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1680 h

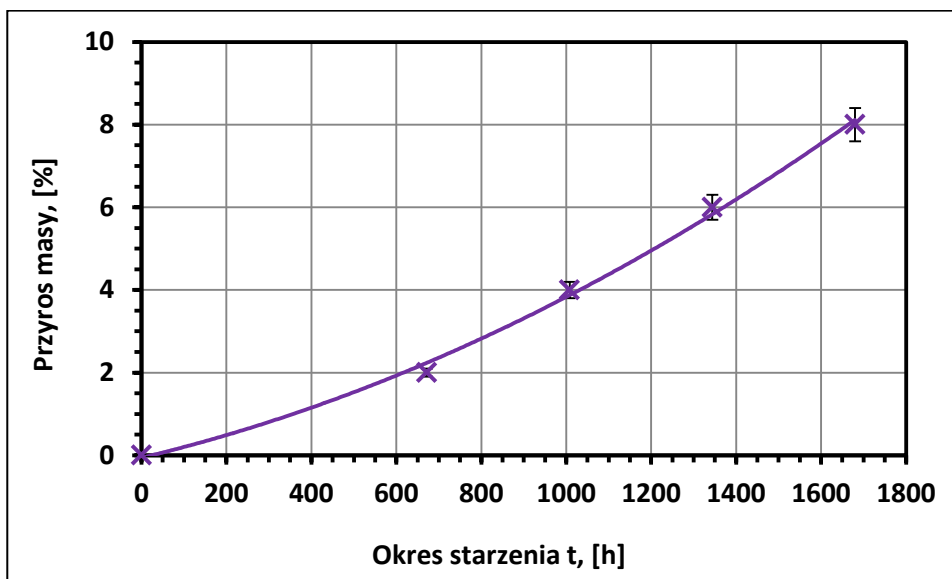
Twardość ołówkową powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 0÷1680 h zawarto w tabeli 4.9. Twardość ołówkowa powłok uległa zmniejszeniu od 2H w przypadku powłoki niestarzonej do F dla powłoki starzonej solanką w okresie 672 h, która utrzymywała się na powyższym poziomie do końca badań starzeniowych.

Tabela 4.9. Twardość ołówkowa powłok epoksydowych starzonych solanką

Okres starzenia [h]	Stopień twardości ołówka
0	2H
672	F
1008	F
1344	F
1680	F

4.5. Charakterystyka przyrostu masy powłok epoksydowych starzonych solanką

Charakterystykę przyrostu masy powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 0÷1680 h zawarto na rysunku 4.37., zaś w tabeli 4.10. przedstawiono równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 tej charakterystyki.



Rys. 4.37. Charakterystyka przyrostu masy powłok epoksydowych starzonych solanką

Tabela 4.10. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki przyrostu masy powłok epoksydowych starzonych solanką

Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
Przyrost masy	$y = -1E-09x^3 + 5E-06x^2 + 0,0003x - 0,0027$	0,9999

Starzenie solanką spowodowało progresywny przyrost masy powłok epoksydowych (rys. 4.37). Po starzeniu powłok w okresie 0÷1680 h przyrost masy powłok wyniósł 8%.

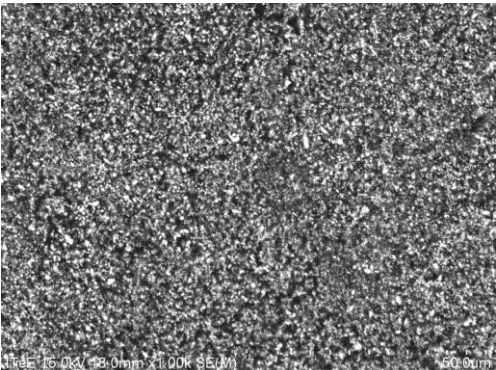
5. Analiza i ocena destrukcji oraz degradacji starzonych solanką powłok epoksydowych z zastosowaniem badań niekonwencjonalnych

- 5.1. Ocena wpływu starzenia solanką na morfologię powłok epoksydowych na podstawie badań z zastosowaniem SEM
- 5.2. Ocena wpływu starzenia solanką na topografię powłok epoksydowych na podstawie badań z zastosowaniem mikroskopu interferometrycznego
- 5.3. Ocena wpływu starzenia solanką na zmiany starzeniowe w strukturze chemicznej powłok epoksydowych na podstawie badań z zastosowaniem FTIR i DSC
- 5.4. Ocena wpływu starzenia solanką na zmiany starzeniowe w strukturze chemicznej powłok epoksydowych na podstawie badań rentgenograficznych

5.1. Ocena wpływu starzenia solanką na morfologię powłok epoksydowych na podstawie badań z zastosowaniem SEM

Starzenie powłok epoksydowych solanką spowodowało destrukcję powłok (tabela 5.1), w postaci: kraterów, wykruszeń, rzadzisz, pęknięć. Przyczyną tego były zmiany w strukturze chemicznej starzonych powłok.

Tabela 5.1. Morfologia powłok epoksydowych

Okres starzenia t [h]	SEM
0	 <p style="text-align: center;">Rys. 5.1.</p>

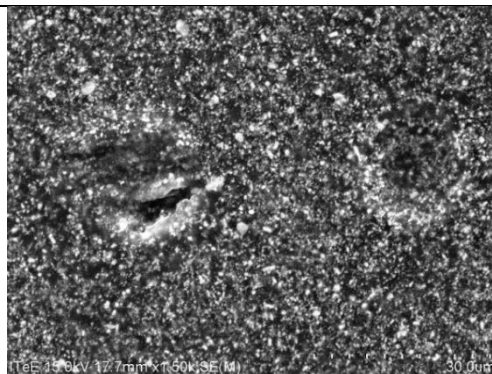
672



Rys. 5.2.

Opis destrukcji:

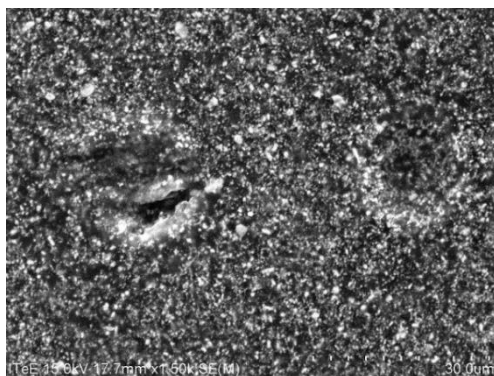
- rozrzedzona struktura w powłoce nawierzchniowej



Rys. 5.3.

Opis destrukcji:

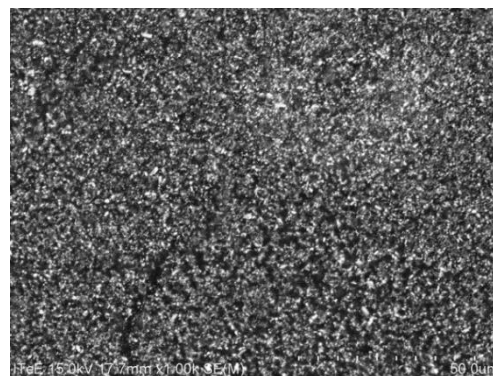
- wykruszanie fragmentów powłoki,
- powstawanie kraterów w powłoce nawierzchniowej



Rys. 5.4.

Opis destrukcji:

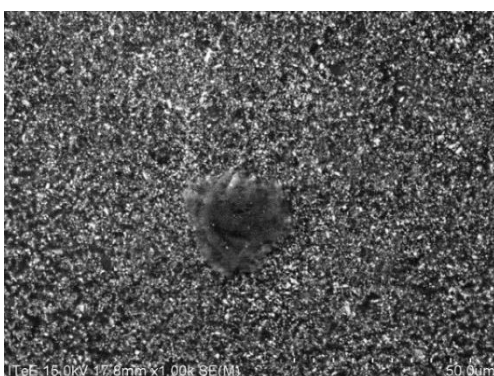
- wykruszanie fragmentów powłoki,
- powstawanie kraterów w powłoce nawierzchniowej



Rys. 5.5.

Opis destrukcji:

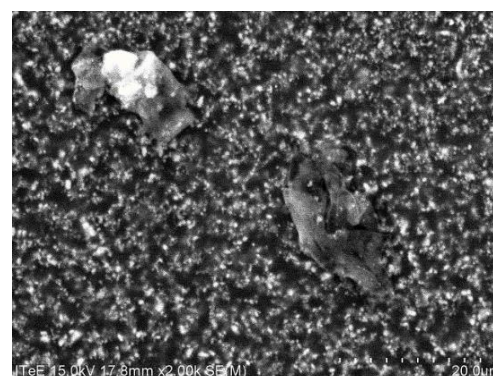
- mikropęknięcia w warstwie nawierzchniowej powłoki,
- rozrzedzona struktura w powłoce nawierzchniowej (tzw. rzadzizny)



Rys. 5.6.

Opis destrukcji:

- wykruszanie fragmentów powłoki

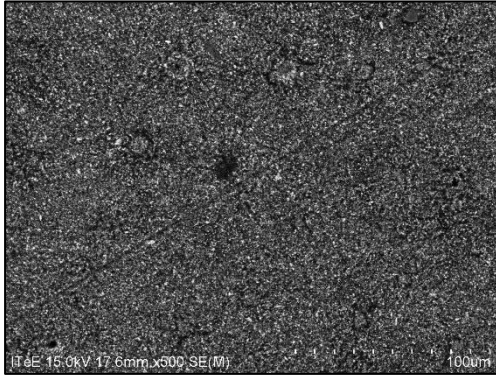


Rys. 5.7.

Opis destrukcji:

- uwalnianie fragmentów powłoki nawierzchniowej,
- rzadzizny w powłoce nawierzchniowej

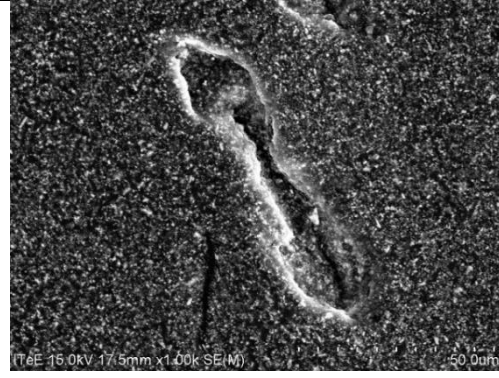
1008



Rys. 5.8.

Opis destrukcji:

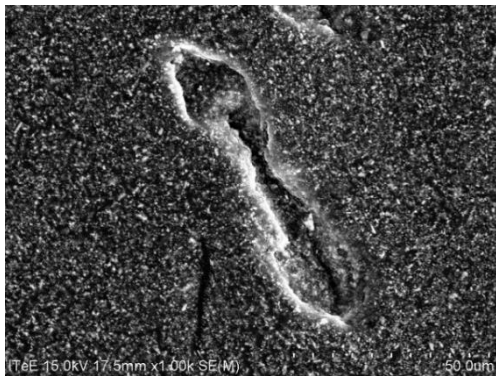
- krater



Rys. 5.9.

Opis destrukcji:

- pęknięcie



Rys. 5.10.

Opis destrukcji:

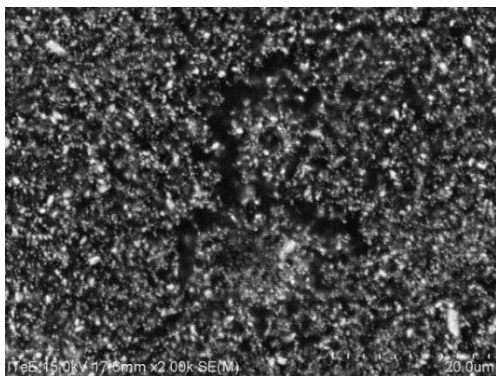
- pęknięcie



Rys. 5.11.

Opis destrukcji:

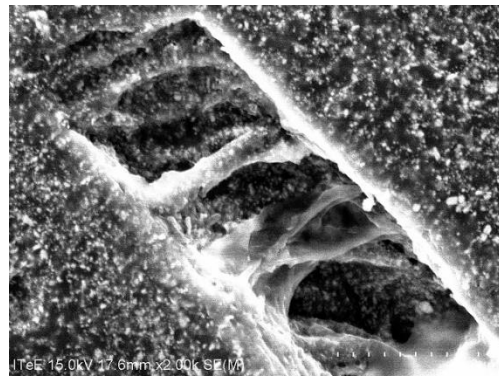
- pęknięcie,
- krater



Rys. 5.12.

Opis destrukcji:

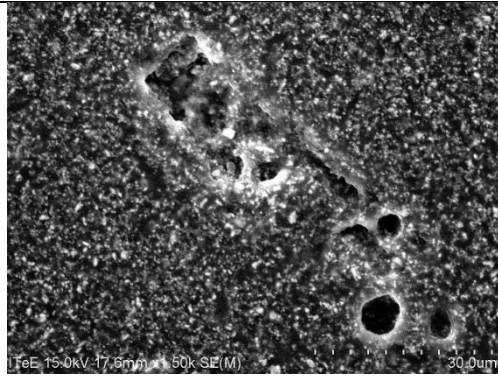
- rzadzinny w powłoce nawierzchniowej



Rys. 5.13.

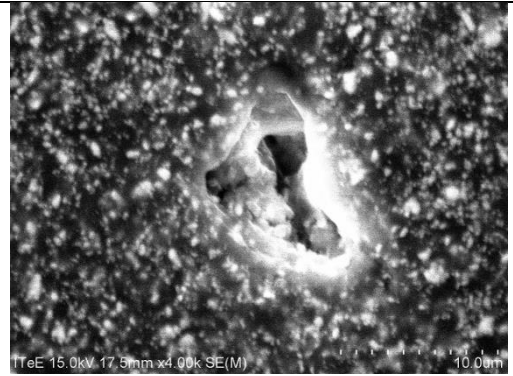
Opis destrukcji:

- pęknięcie srebrzyste



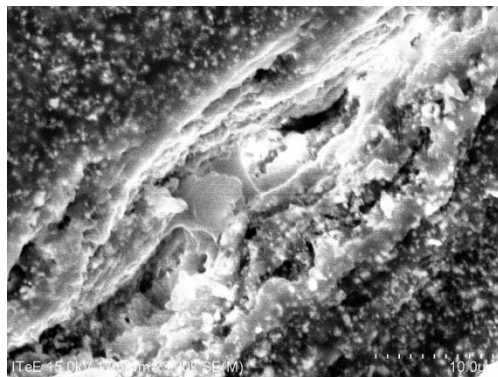
Rys. 5.14.
Opis destrukcji:

- pęknięcia,
- kratery,
- rzadzizny w powłoce nawierzchniowej



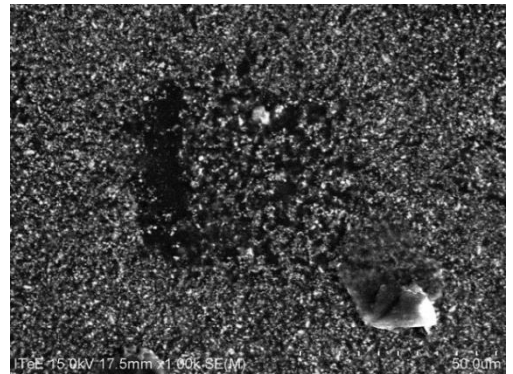
Rys. 5.15.
Opis destrukcji:

- krater



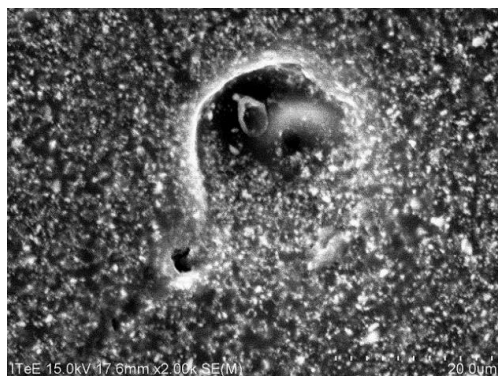
Rys. 5.16.
Opis destrukcji:

- pęknięcie



Rys. 5.17.
Opis destrukcji:

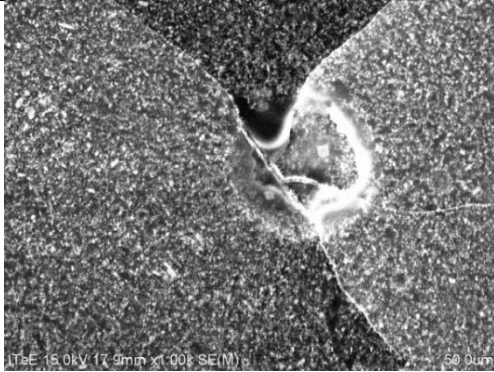
- uwolnienie fragmentów powłoki nawierzchniowej,
- rzadzizny w powłoce nawierzchniowej



Rys. 5.18.
Opis destrukcji:

- uwolnienie fragmentów powłoki nawierzchniowej,
- rzadzizny w powłoce nawierzchniowej

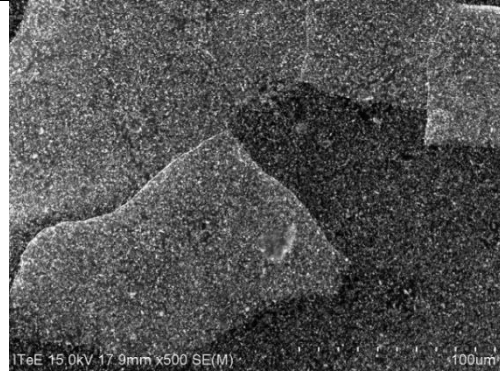
1344



Rys. 5.19.

Opis destrukcji:

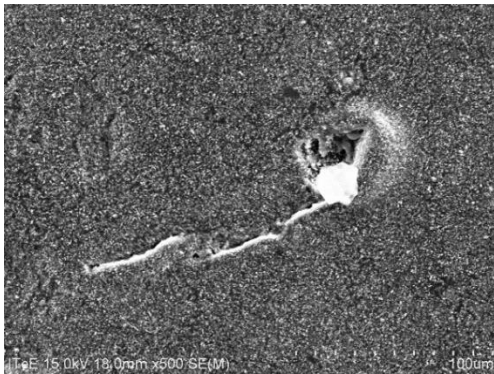
- pękanie powłoki nawierzchniowej



Rys. 5.20.

Opis destrukcji:

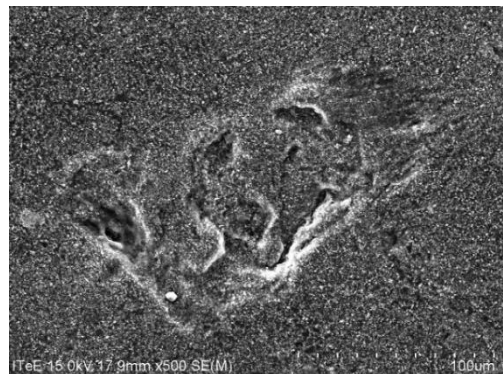
- pękanie powłoki nawierzchniowej



Rys. 5.21.

Opis destrukcji:

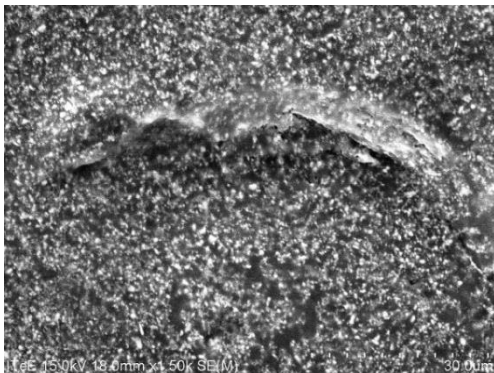
- pękanie powłoki nawierzchniowej,
- powstawanie krateru



Rys. 5.22.

Opis destrukcji:

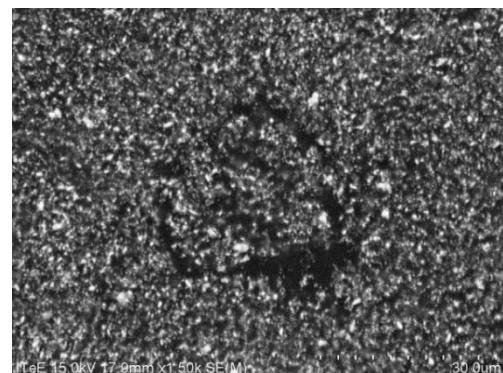
- pękanie powłoki nawierzchniowej,
- powstawanie wytrawień



Rys. 5.23.

Opis destrukcji:

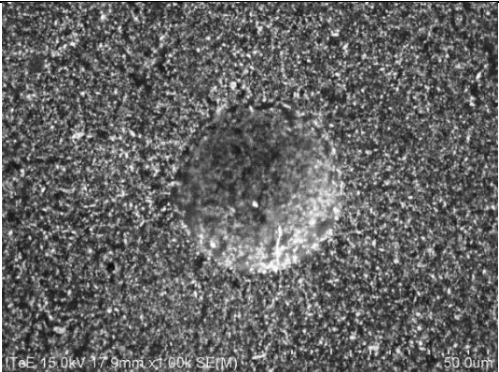
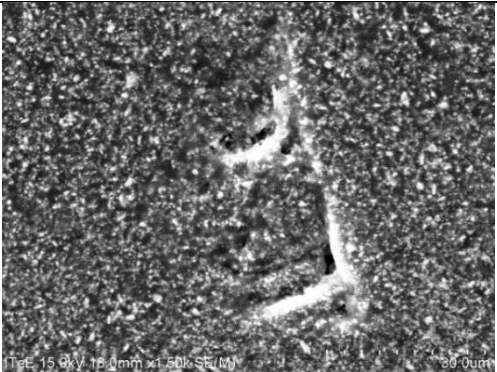
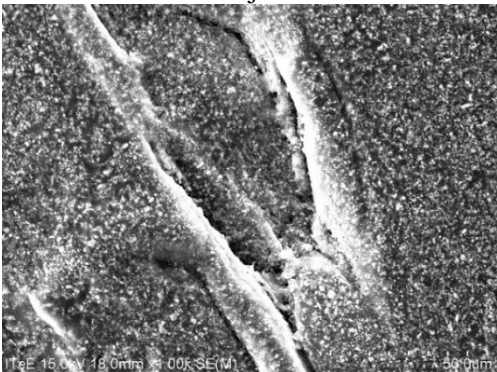
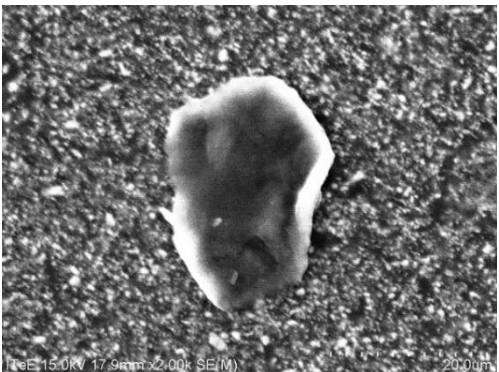
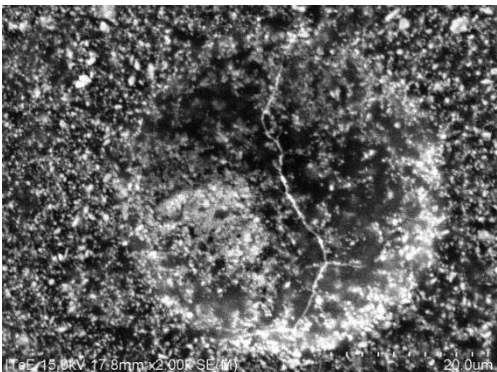
- pękanie powłoki nawierzchniowej,
- rzadziny w powłoce nawierzchniowej

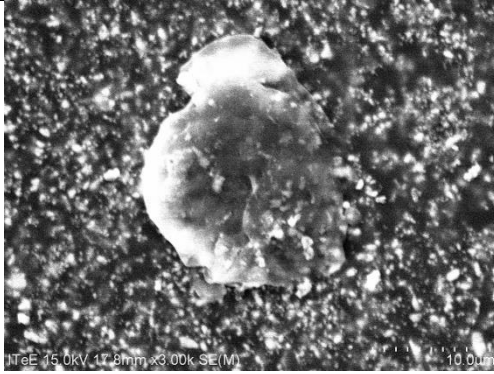


Rys. 5.24.

Opis destrukcji:

- pękanie powłoki nawierzchniowej,
- rzadziny w powłoce nawierzchniowej

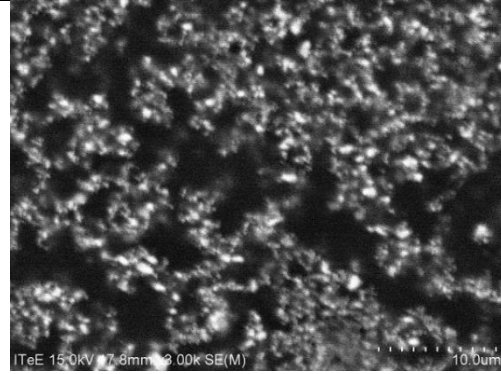
	 <p>Rys. 5.25. <u>Opis destrukcji:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • powstawanie krateru, • rzadziny w powłoce nawierzchniowej 	 <p>Rys. 5.26. <u>Opis destrukcji:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • pękanie powłoki nawierzchniowej, • rzadziny w powłoce nawierzchniowej  <p>Rys. 5.28. <u>Opis destrukcji:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • pęknięcie
1680	 <p>Rys. 5.29. <u>Opis destrukcji:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • ubytek fragmentów powłoki nawierzchniowej, • rzadziny w powłoce nawierzchniowej 	 <p>Rys. 5.30. <u>Opis destrukcji:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • pękanie pęcherza, • rzadziny w powłoce nawierzchniowej



Rys. 5.31.

Opis destrukcji:

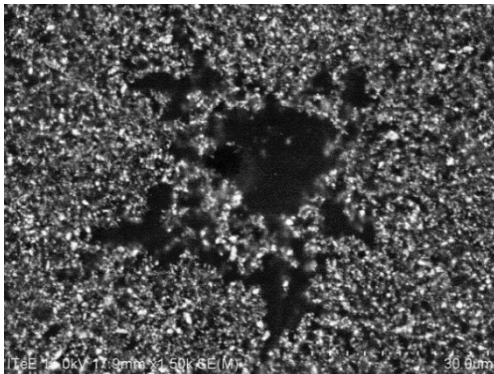
- ubytek fragmentów powłoki nawierzchniowej,
- rzadziwy w powłoce nawierzchniowej



Rys. 5.32.

Opis destrukcji:

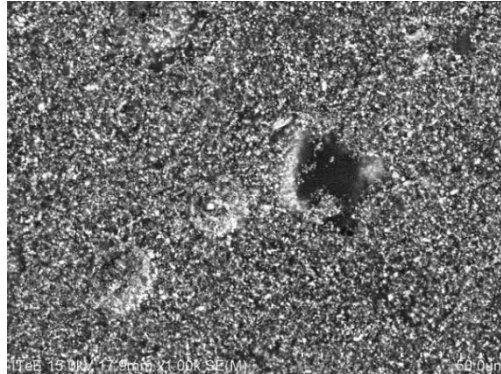
- rzadziwy w powłoce nawierzchniowej



Rys. 5.33.

Opis destrukcji:

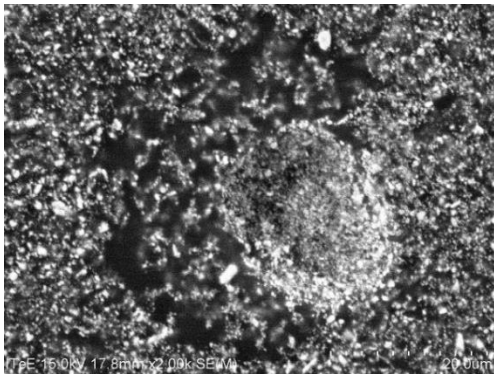
- pękanie powłoki nawierzchniowej,
- rzadziwy w powłoce nawierzchniowej



Rys. 5.34.

Opis destrukcji:

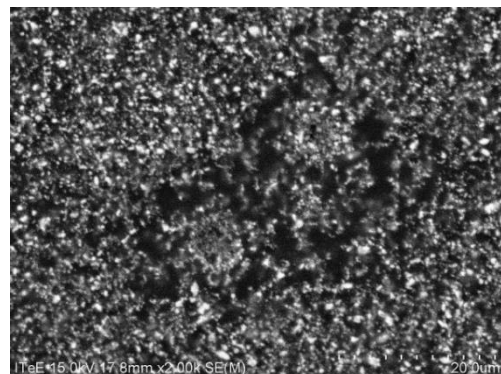
- ubytek fragmentów powłoki nawierzchniowej,
- rzadziwy w powłoce nawierzchniowej,
- krater



Rys. 5.35.

Opis destrukcji:

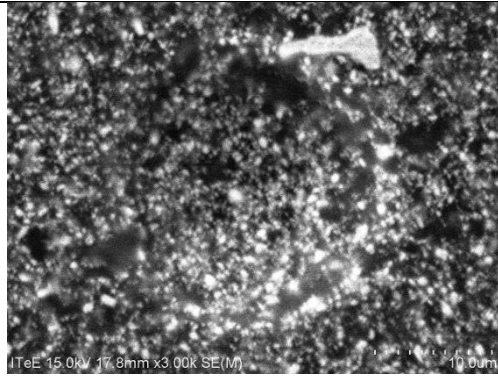
- rzadziwy w powłoce nawierzchniowej



Rys. 5.36.

Opis destrukcji:

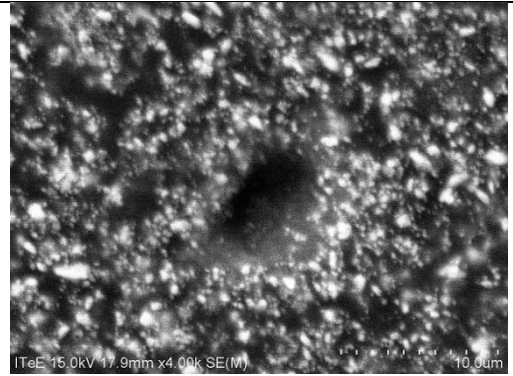
- rzadziwy w powłoce nawierzchniowej



Rys. 5.37.

Opis destrukcji:

- ubytek fragmentów powłoki nawierzchniowej,
- rzadziny w powłoce nawierzchniowej



Rys. 5.38.

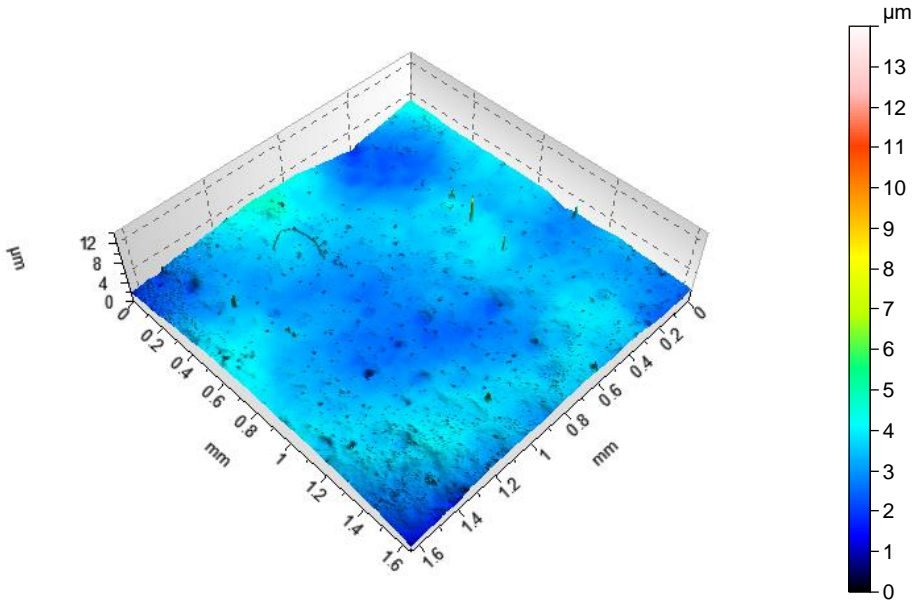
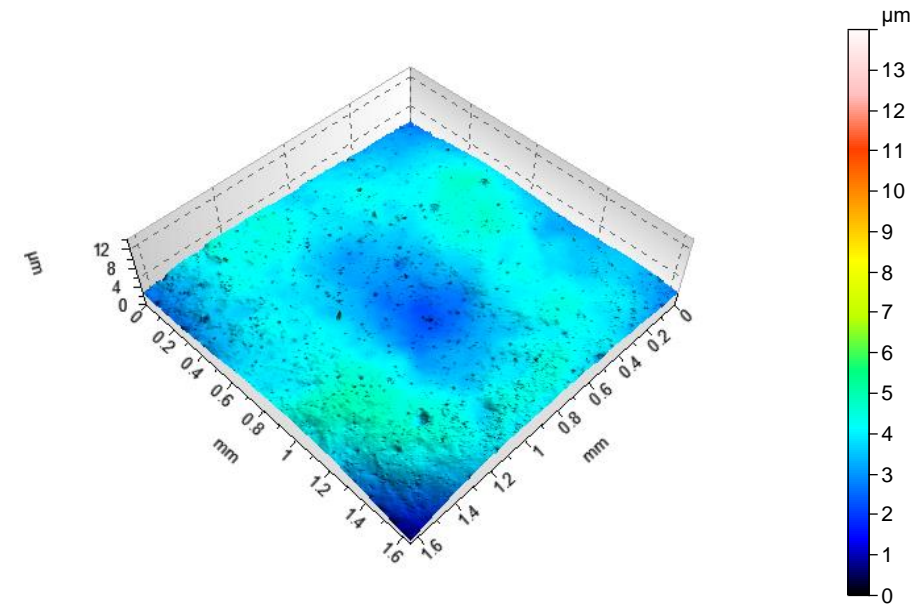
Opis destrukcji:

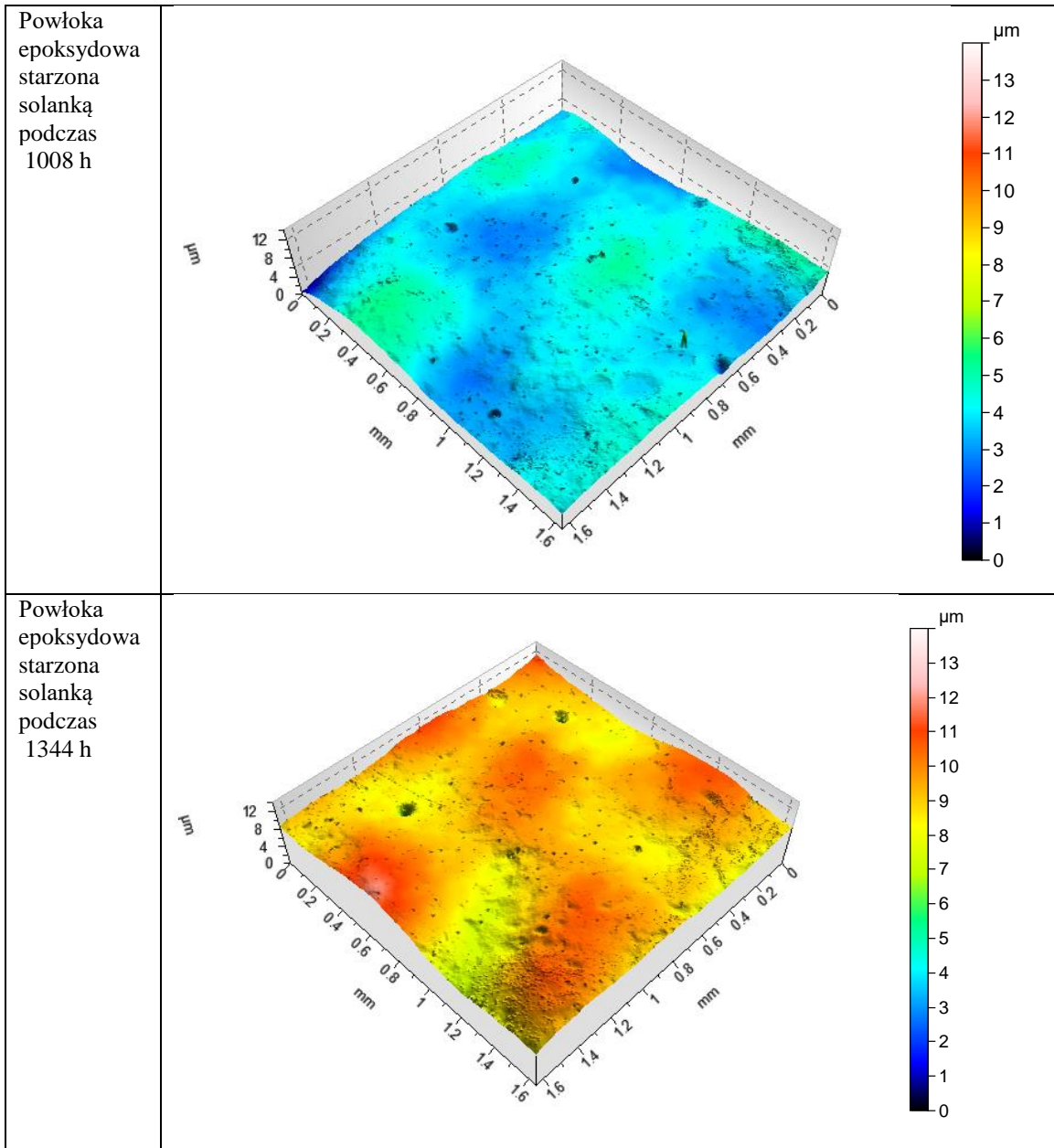
- ubytek fragmentów powłoki nawierzchniowej,
- rozrzedzona struktura powłoki nawierzchniowej,
- krater

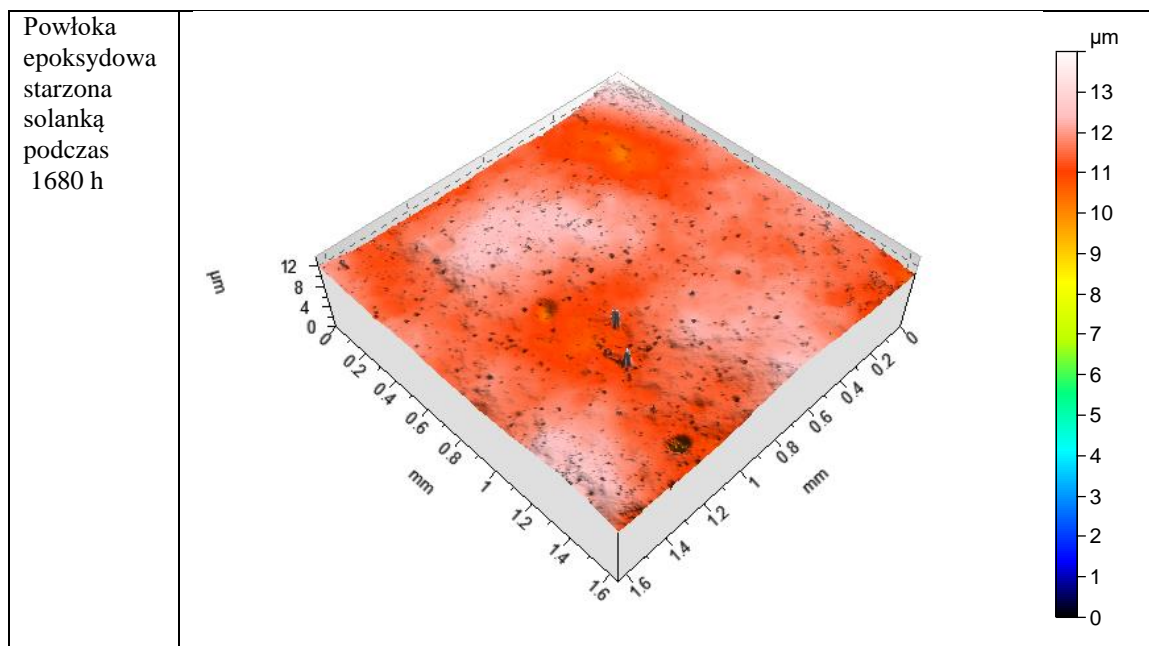
5.2. Ocena wpływu starzenia solanką na topografię powłok epoksydowych na podstawie badań z zastosowaniem mikroskopu interferometrycznego

Starzenie powłok epoksydowych starzonych solanką spowodowało istotne zmiany ich topografii powierzchni (tabela 5.2).

Tabela 5.2. Topografia powierzchni powłok epoksydowych

Rodzaj powłoki	Widok topografii powierzchni powłoki
Powłoka epoksydowa niestarzona	
Powłoka epoksydowa starzona solanką podczas 672 h	



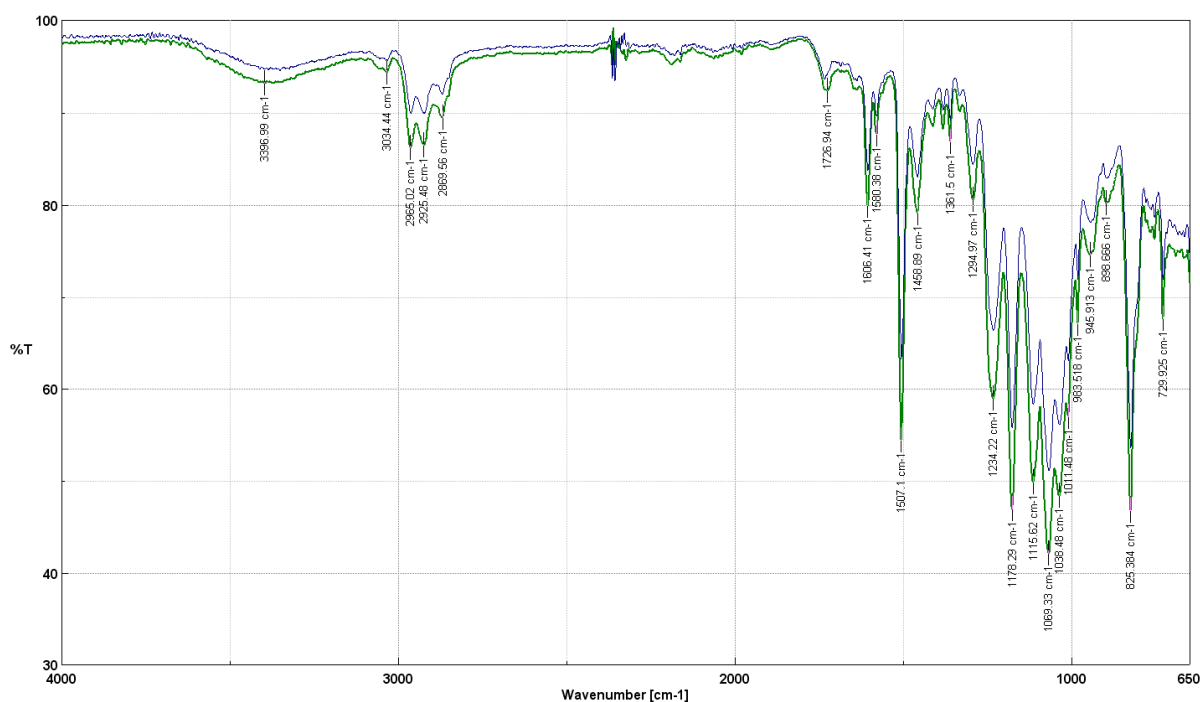


W przypadku powłoki niestarzonej wysokość R_{max} wynosiła 1,06 μm . Natomiast powłoka starzona solanką w okresie 1680 h wykazała wzrost R_{max} do wartości 1,38 μm (rys. 4.12).

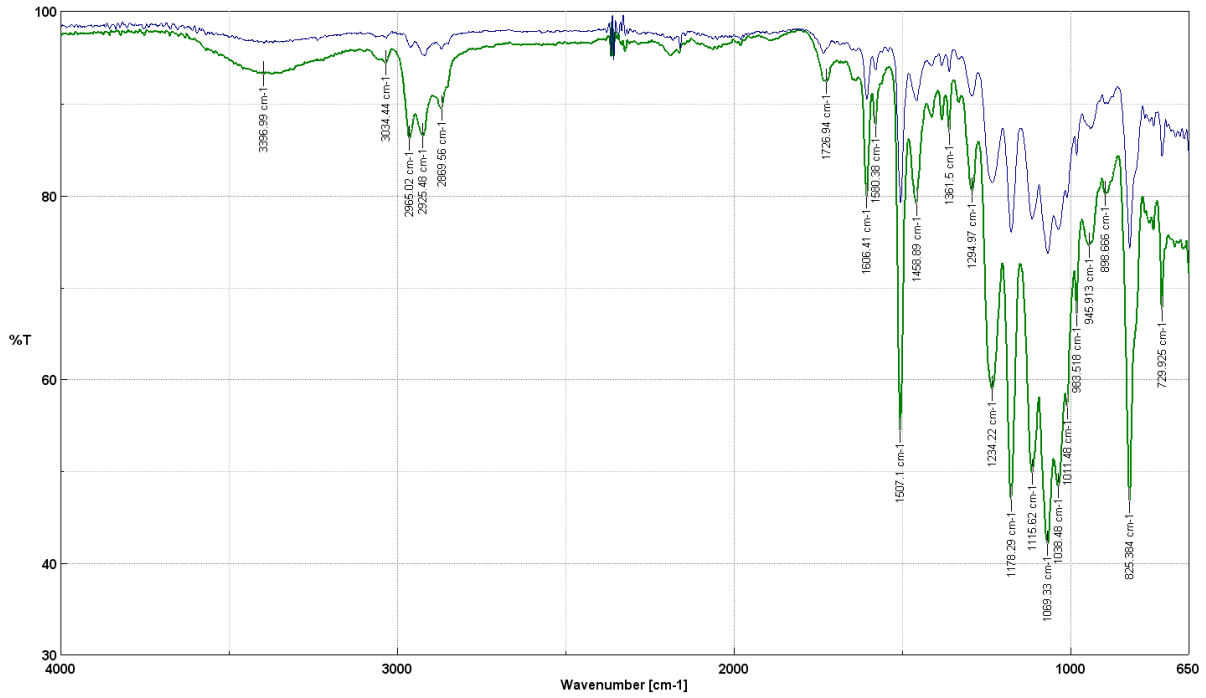
5.3. Ocena wpływu starzenia solanką na zmiany starzeniowe w strukturze chemicznej powłok epoksydowych na podstawie badań z zastosowaniem FTIR i DSC

Ocena wpływu starzenia solanką na degradację struktury chemicznej powłok epoksydowych na podstawie badań z zastosowaniem FTIR

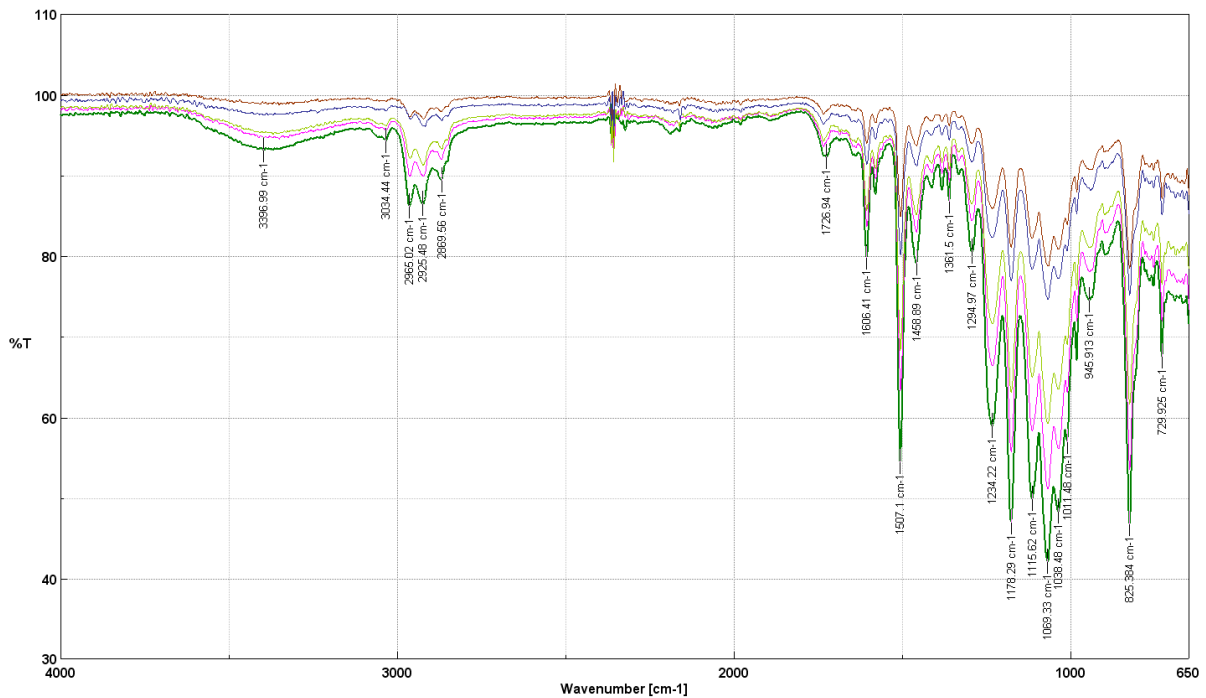
Starzenie powłok epoksydowych solanką spowodowało zwiększenie intensywności charakterystycznych pasm (występujących w widmie FTIR) tworzywa epoksydowego (rys. 5.39÷5.41, tab. 5.3). Świadczy to o zmianach w strukturze chemicznej starzonego tworzywa epoksydowego [9, 14, 39, 101, 103, 124].



Rys. 5.39. Porównanie widma FTIR powłoki epoksydowej niestarzonej (krzywa niebieska) z widmem powłoki epoksydowej starzonej (krzywa zielona) solanką podczas 672 h



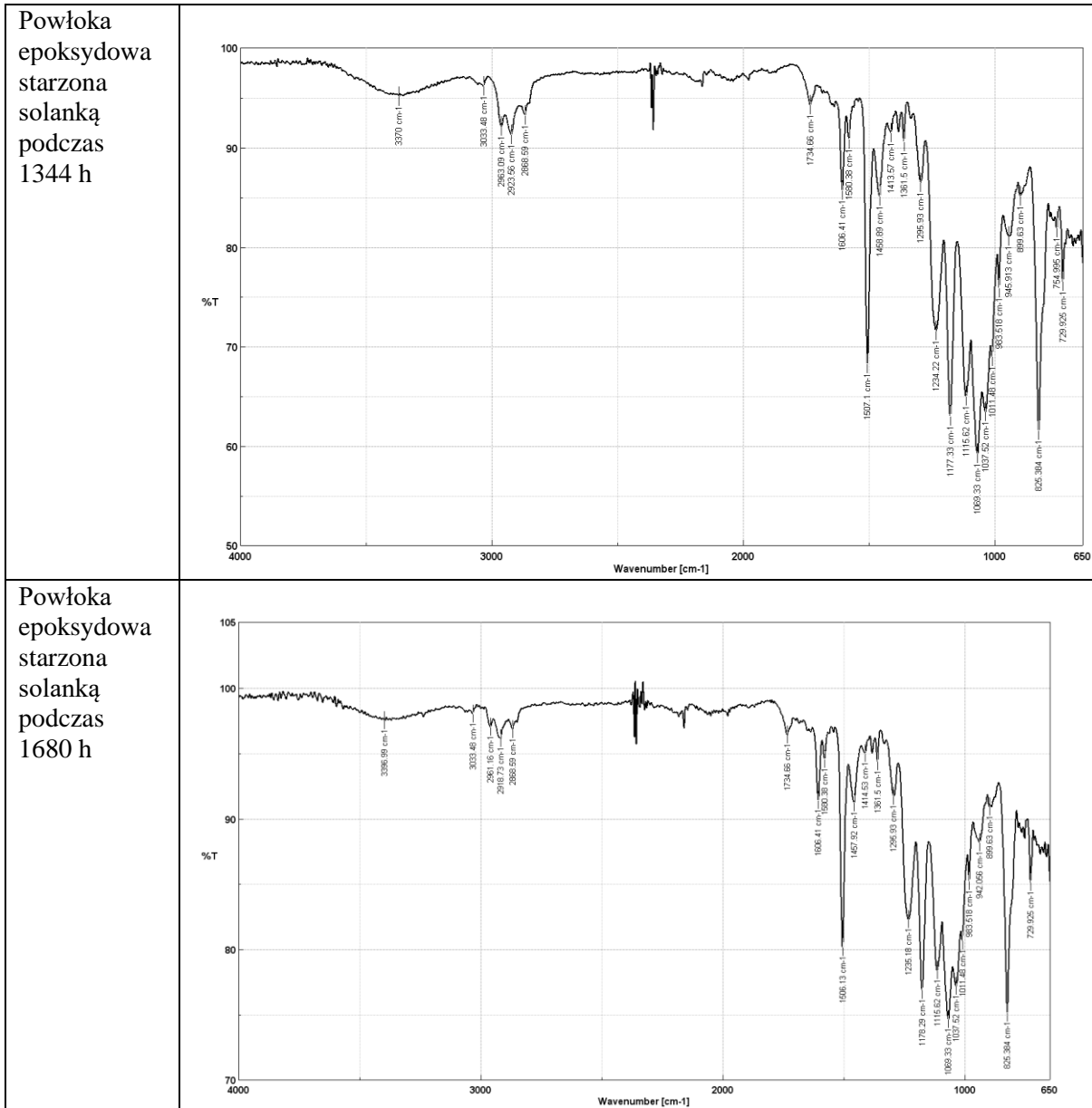
Rys. 5.40. Porównanie widma FTIR powłoki epoksydowej niestarzonej (krzywa niebieska) z widmem powłoki epoksydowej starzonej solanką podczas 1680 h



Rys. 5.41. Porównanie widma FTIR powłoki epoksydowej niestarzonej (krzywa fioletowa) z widmem powłoki epoksydowej starzonej solanką podczas: 672 h (krzywa niebieska), 1008 (krzywa jasnozielona), 1344 h (krzywa różowa), 1680 h (krzywa zielona)

Tabela 5.3. Widma FTIR powłoki epoksydowej

Rodzaj powłoki	Widma FTIR
Powłoka epoksydowa niestarzona	
Powłoka epoksydowa starzona solanką podczas 672 h	
Powłoka epoksydowa starzona solanką podczas 1008 h	



Wartości liczby falowej pików charakterystycznych pasm widm FTIR powłok epoksydowych zawarto w tabeli 5.4 [124].

Tabela 5.4. Charakterystyczne widma FTIR powłok epoksydowych i odpowiadająca im liczba falowa [124]

Charakterystyczne widma FTIR	Liczba falowa piku widma FTIR [cm ⁻¹]
$\nu(\text{OH})$	3396,99
$\nu(\text{CH}_3)$ as.	2925,48
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1726,94
$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatyczne	1606,41
$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatyczne	1507,10
$\delta(\text{CH}_2)$	1458,99
$\nu(\text{aromatyczne-O})$	1234,22
$\delta(\text{O-CH})$	1178,29
$\nu(\text{C-O-C})$	1115,62
$\nu(\text{C-O-C})$	1069,48
$\nu(\text{C-O-C})$ (epoksydy)	825,38
$\nu(\text{C-O-C})$ (epoksydy)	729,25

Oddziaływanie solanki spowodowało utlenianie powłok epoksydowych, co dokumentuje zwiększenie (ponad 3-krotne) intensywności pasma grup karbonylowych C=O, o piku odpowiadającym liczbie falowej 1726,94 cm⁻¹. Ponadto, zwiększenie zawartości grup CH₂, które sąsiadują z grupami karbonyłowymi, może także dowodzić intensyfikacji utleniania powłok.

Zwiększenie intensywności (niemal 3-krotne) pasma grup hydroksylowych OH (o piku 3396,99 cm⁻¹) również dokumentuje rozwój procesów utleniania powierzchniowych powłok epoksydowych. Natomiast zwiększenie zawartości grup CH₃ (w paśmie o piku odpowiadającym liczbie falowej 2925,48 cm⁻¹) wykazuje pękanie wiązań chemicznych w epoksydowym tworzywie powłokotwórczym (tab. 5.4) [9, 14, 39, 101, 103, 124].

Ocena wpływu starzenia solanką na degradację struktury chemicznej powłok epoksydowych na podstawie badań z zastosowaniem DSC

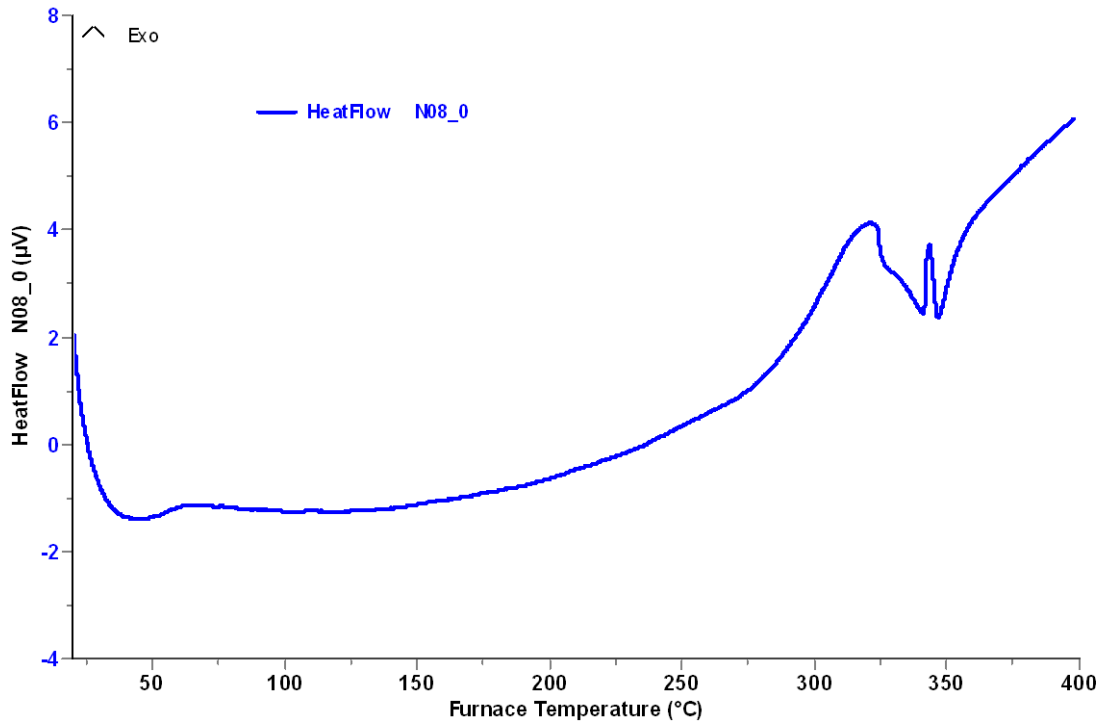
Do oceny wpływu starzenia solanką na degradację struktury chemicznej powłok epoksydowych zastosowano skaningową kalorymetrię różnicową (DSC).

W badaniach charakterystyk DSC zastosowano próbki powłok epoksydowych opisane w tabeli 5.5.

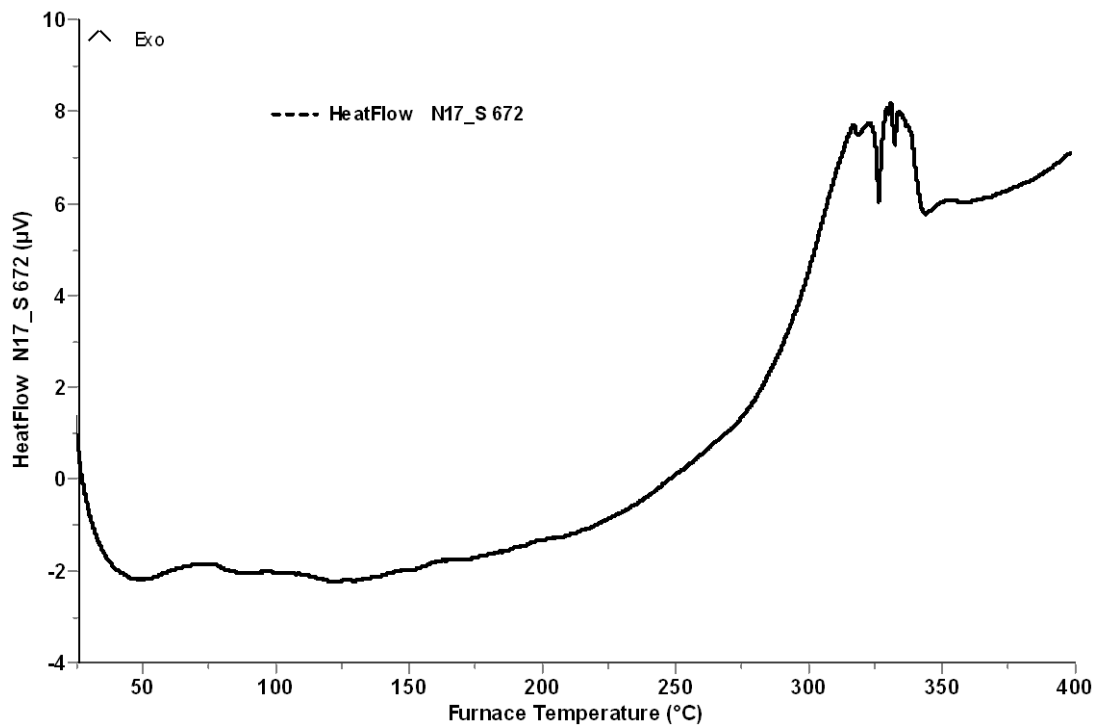
Tabela 5.5. Masa próbek powłok epoksydowych zastosowanych w badaniach DSC

Okres starzenia solanką t [h]	Masa próbki M [mg]
0	3,83
672	3,88
1008	3,95
1344	3,64
1680	3,91

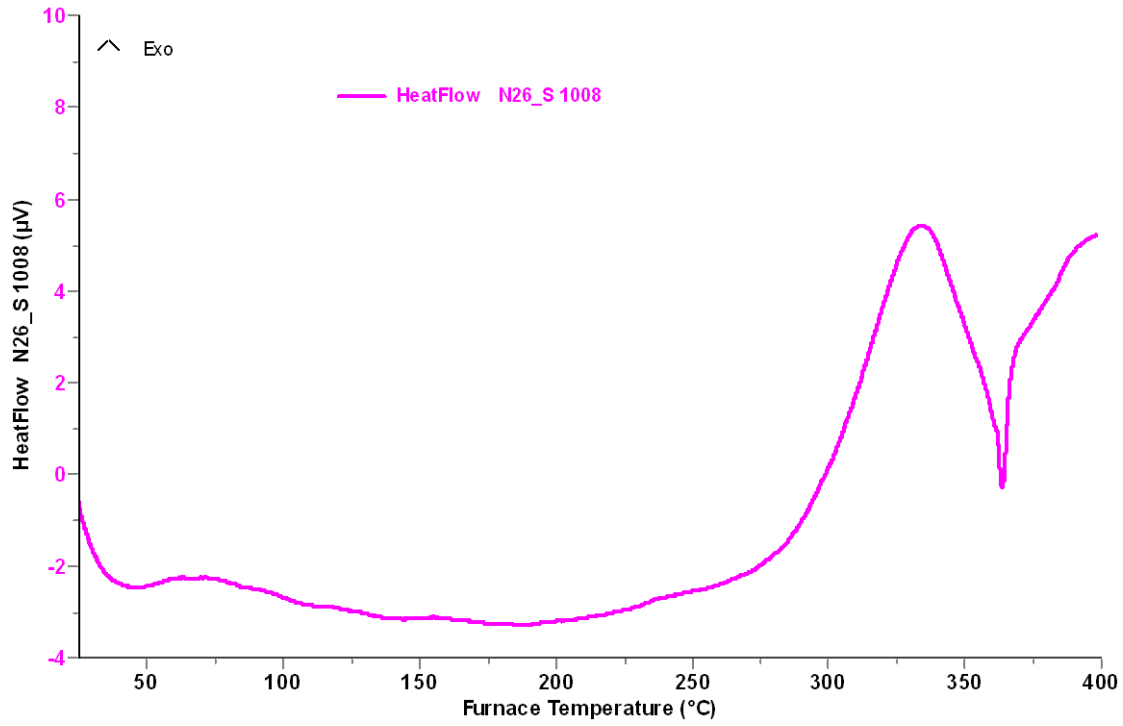
Uzyskane charakterystyki DSC powłok epoksydowych zawarto na rysunkach 5.42÷ 5.46. Natomiast ewolucję krzywych DSC przedstawiono na rysunkach 5.47÷ 5.50.



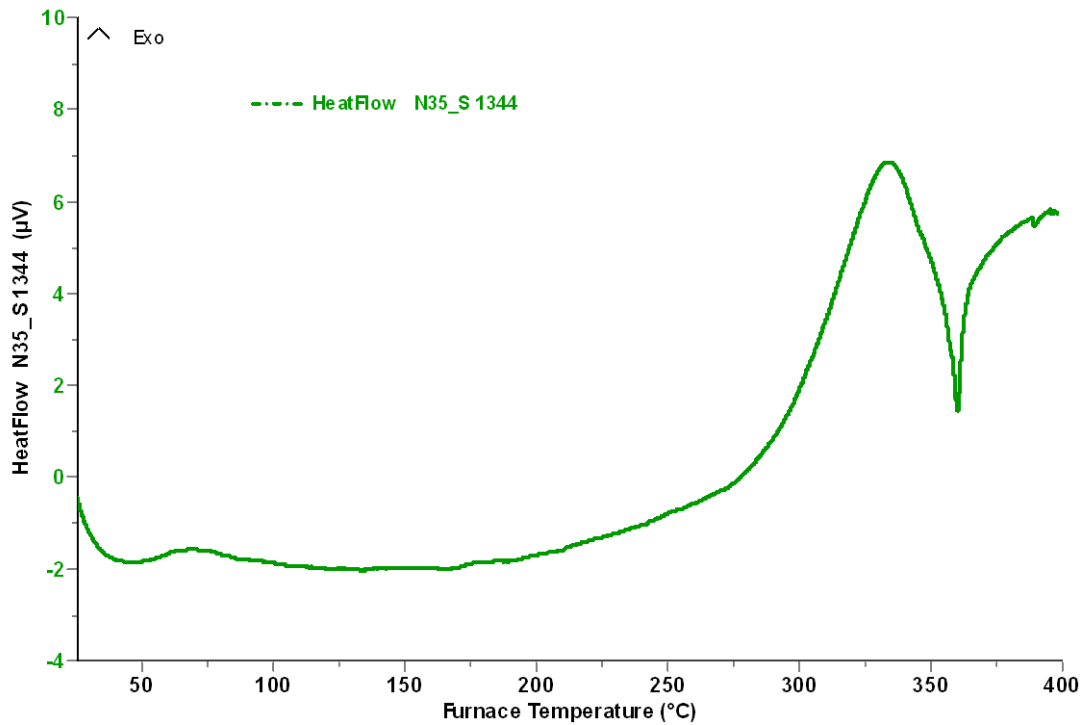
Rys. 5.42. Krzywa DSC powłoki epoksydowej niestarzonej



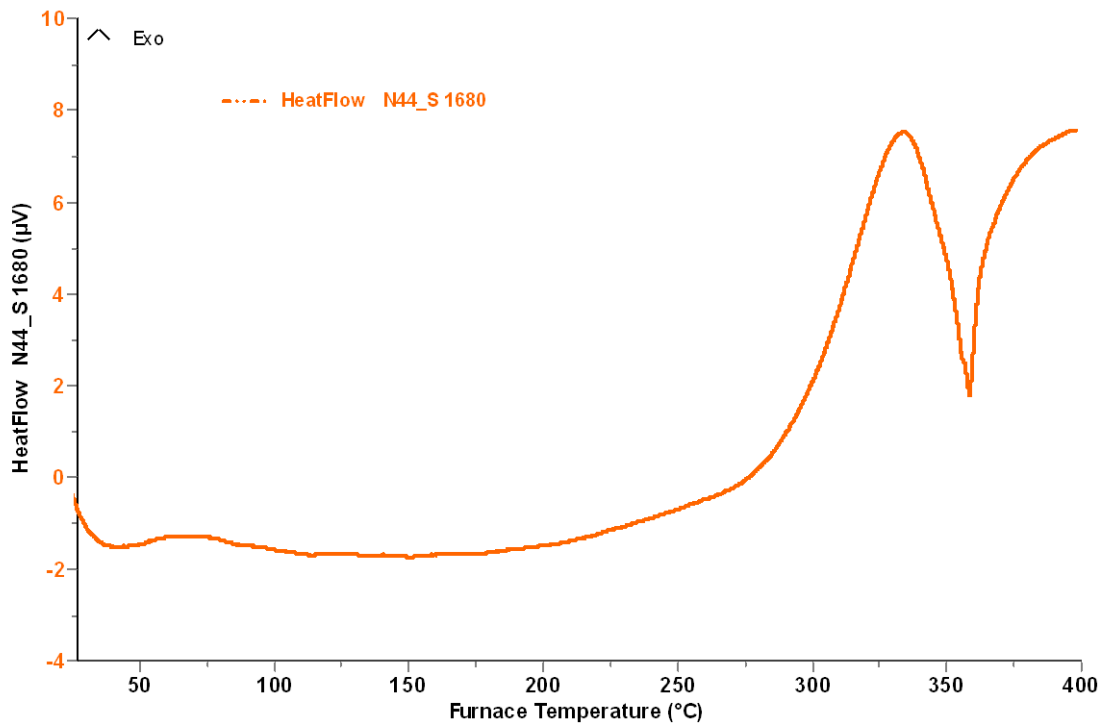
Rys. 5.43. Krzywa DSC powłoki epoksydowej starzonej solanką w okresie 672 h



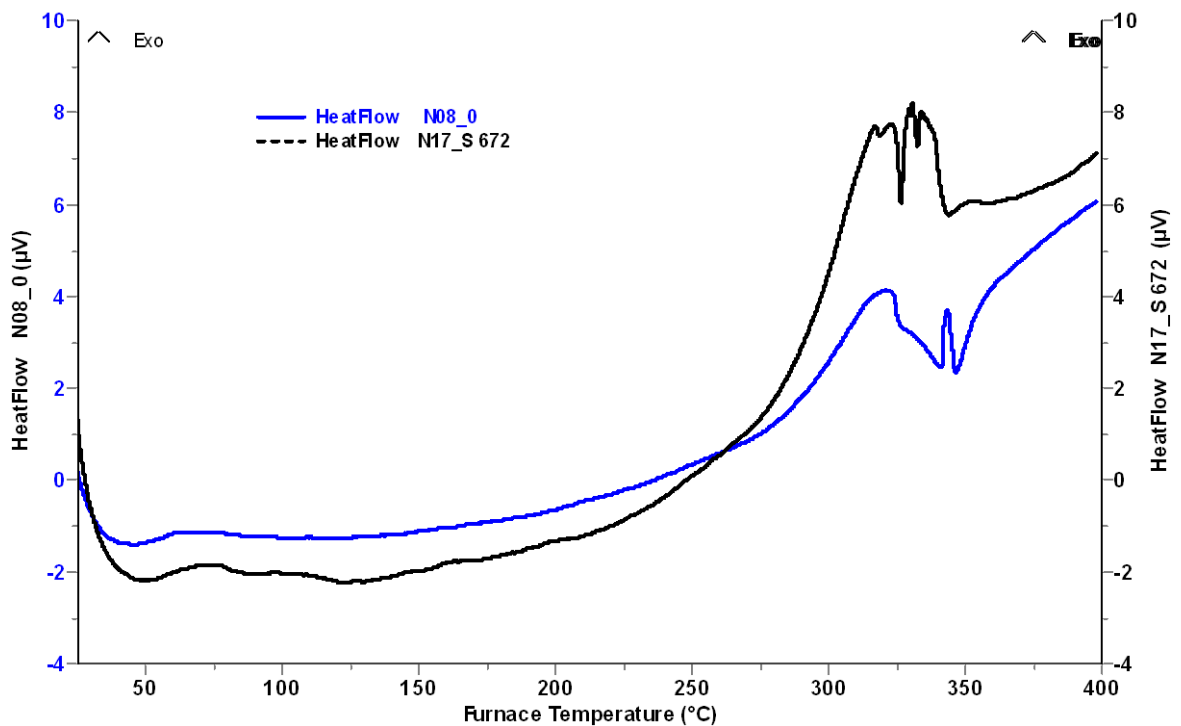
Rys. 5.44. Krzywa DSC powłoki epoksydowej starzonej solanką w okresie 1008 h



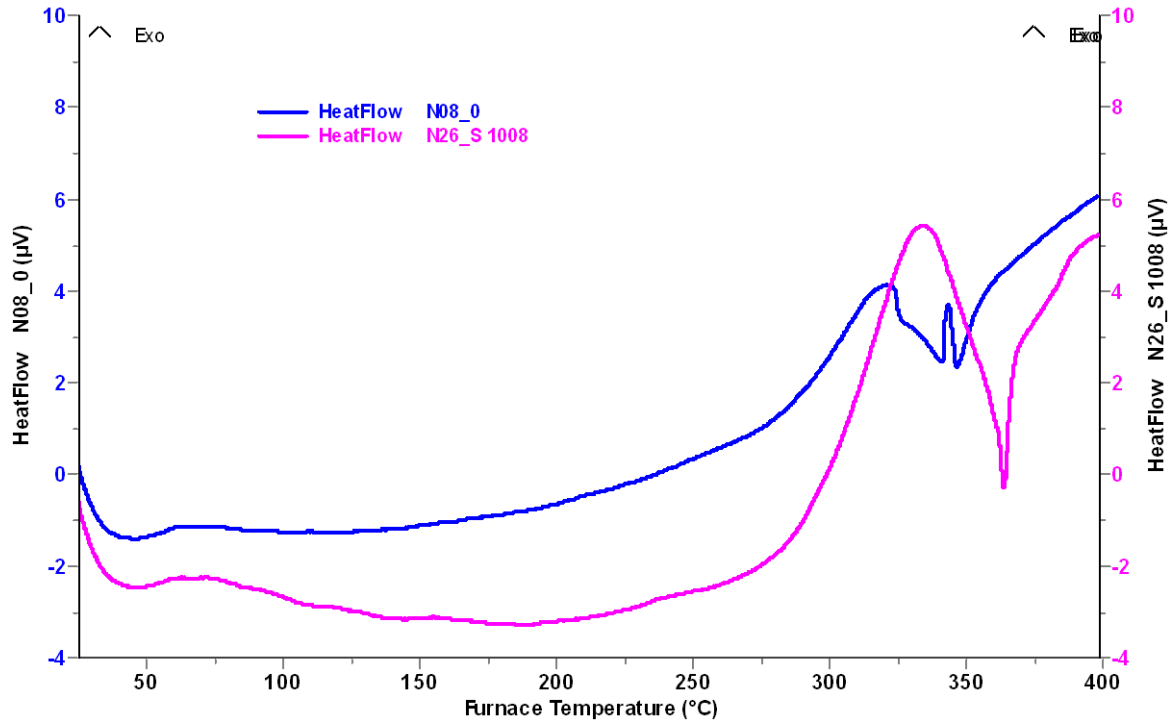
Rys. 5.45. Krzywa DSC powłoki epoksydowej starzonej solanką w okresie 1344 h



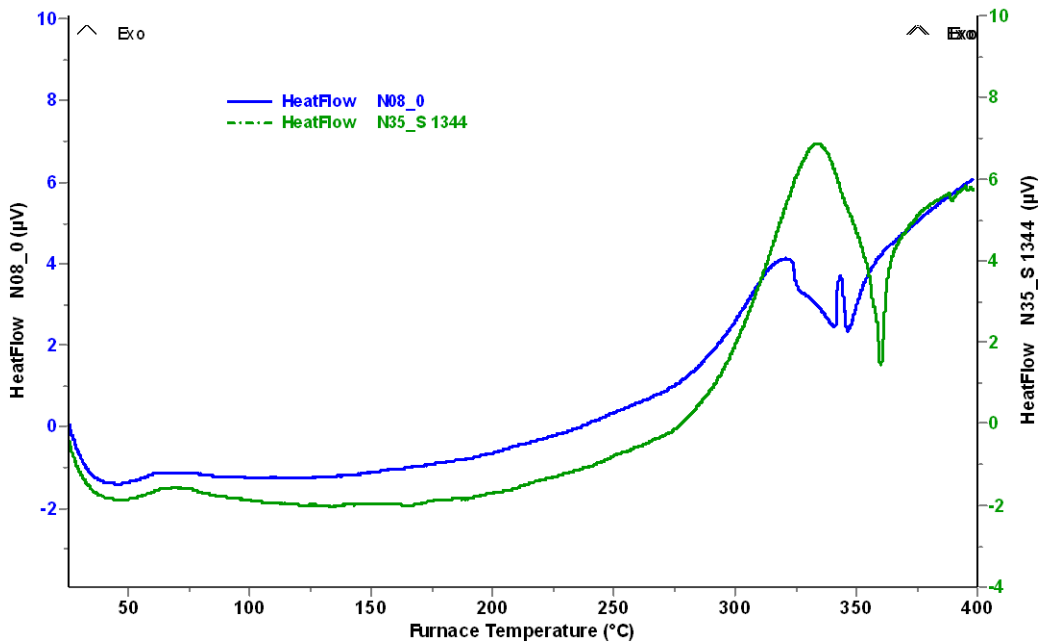
Rys. 5.46. Krzywa DSC powłoki epoksydowej starzonej solanką w okresie 1680 h



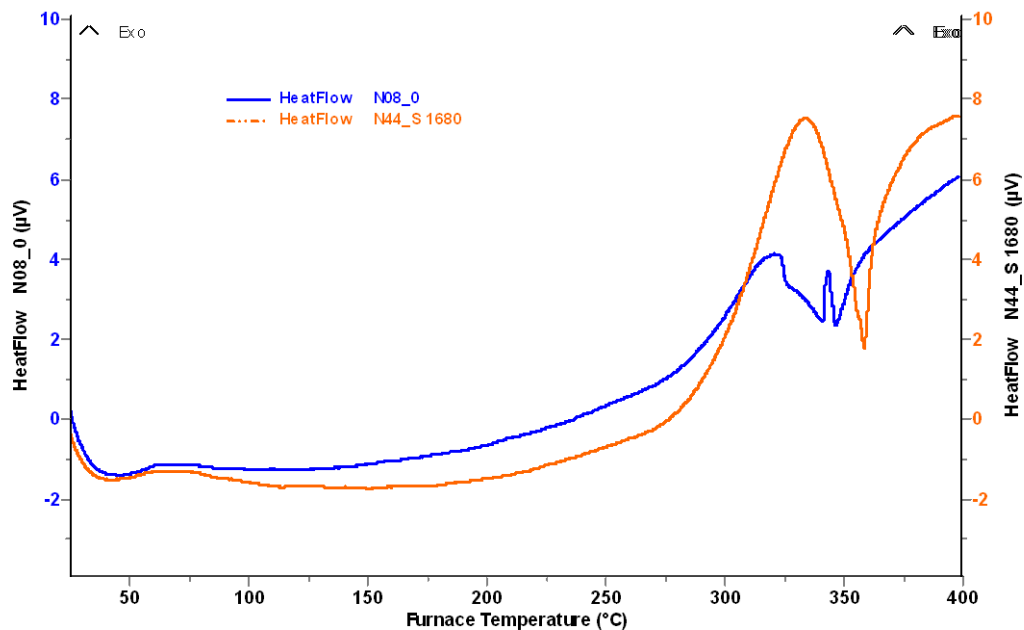
Rys. 5.47. Ewolucja krzywej DSC powłoki epoksydowej starzonej solanką w okresie 672 h (krzywa czarna) w porównaniu z krzywą DSC powłoki niestarzonej (krzywa niebieska)



Rys. 5.48. Ewolucja krzywej DSC powłoki epoksydowej starzonej solanką w okresie 1008 h (krzywa fioletowa) w porównaniu z krzywą DSC powłoki niestarzonej (krzywa niebieska)



Rys. 5.49. Ewolucja krzywej DSC powłoki epoksydowej starzonej solanką w okresie 1344 h (krzywa zielona) w porównaniu z krzywą DSC powłoki niestarzonej (krzywa niebieska)



Rys. 5.50. Ewolucja krzywej DSC powłoki epoksydowej starzonej solanką w okresie 1680 h (krzywa pomarańczowa) w porównaniu z krzywą DSC powłoki niestarzonej (krzywa niebieska)

Z przebiegu charakterystyk DSC (rys. 5.42÷5.46; tab. 5.6.) wynika, że starzenie solanką spowodowało progresywne obniżanie temperatury początku procesu utleniania. Na przykład, po okresie starzenia wynoszącym 1680 h temperatura początku procesu utleniania uległa obniżeniu o 6%. Zwiększenie intensywności piku egzotermicznego na krzywych DSC również świadczy o rozwoju procesów utleniania tworzywa epoksydowego (rys. 5.47-5.50).

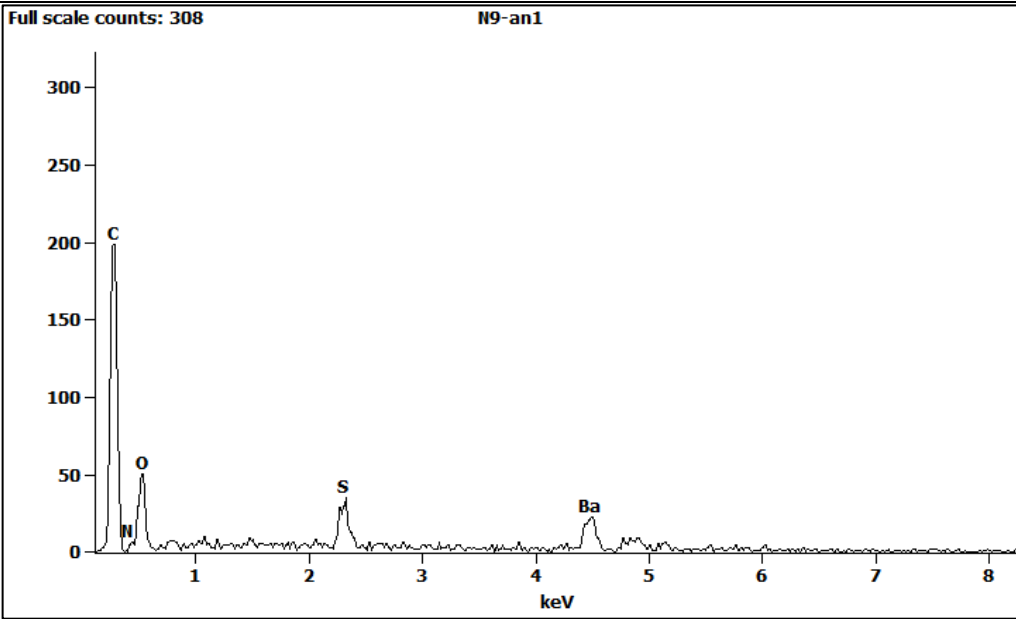
Tabela 5.6. Temperaty efektyw energetycznych powłoki epoksydowej wyznaczone na podstawie przebiegu krzywych DSC

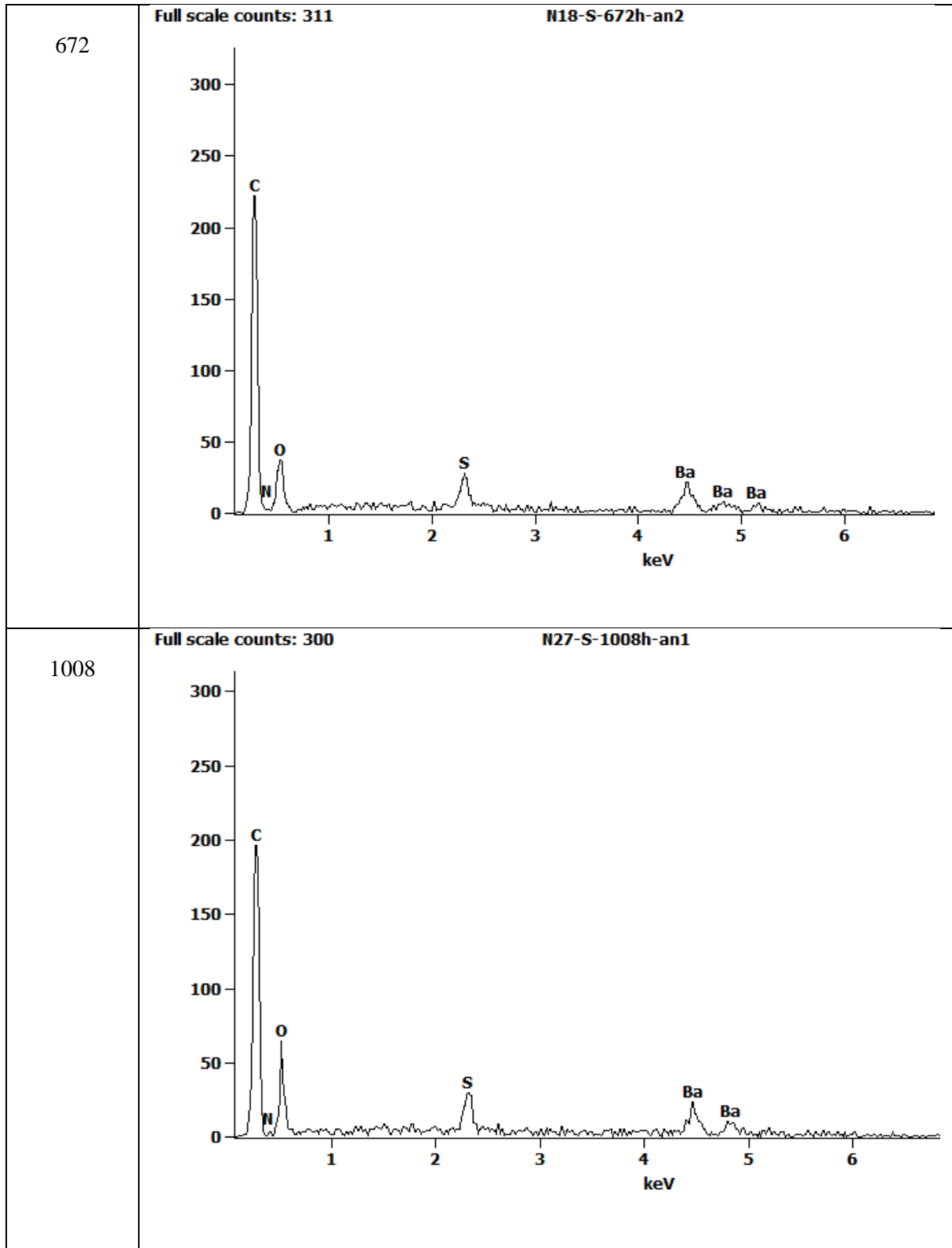
Okres starzenia t [h]	Temperaty efektyw energetycznych		
	T _p temperatura początku procesu utleniania [°C]	T ₁ temperatura piku egzotermicznego [°C]	T _k temperatura końca procesu utleniania [°C]
0	258	320	396
672	256	320	396
1008	255	325	396
1344	253	325	396
1680	243	325	396

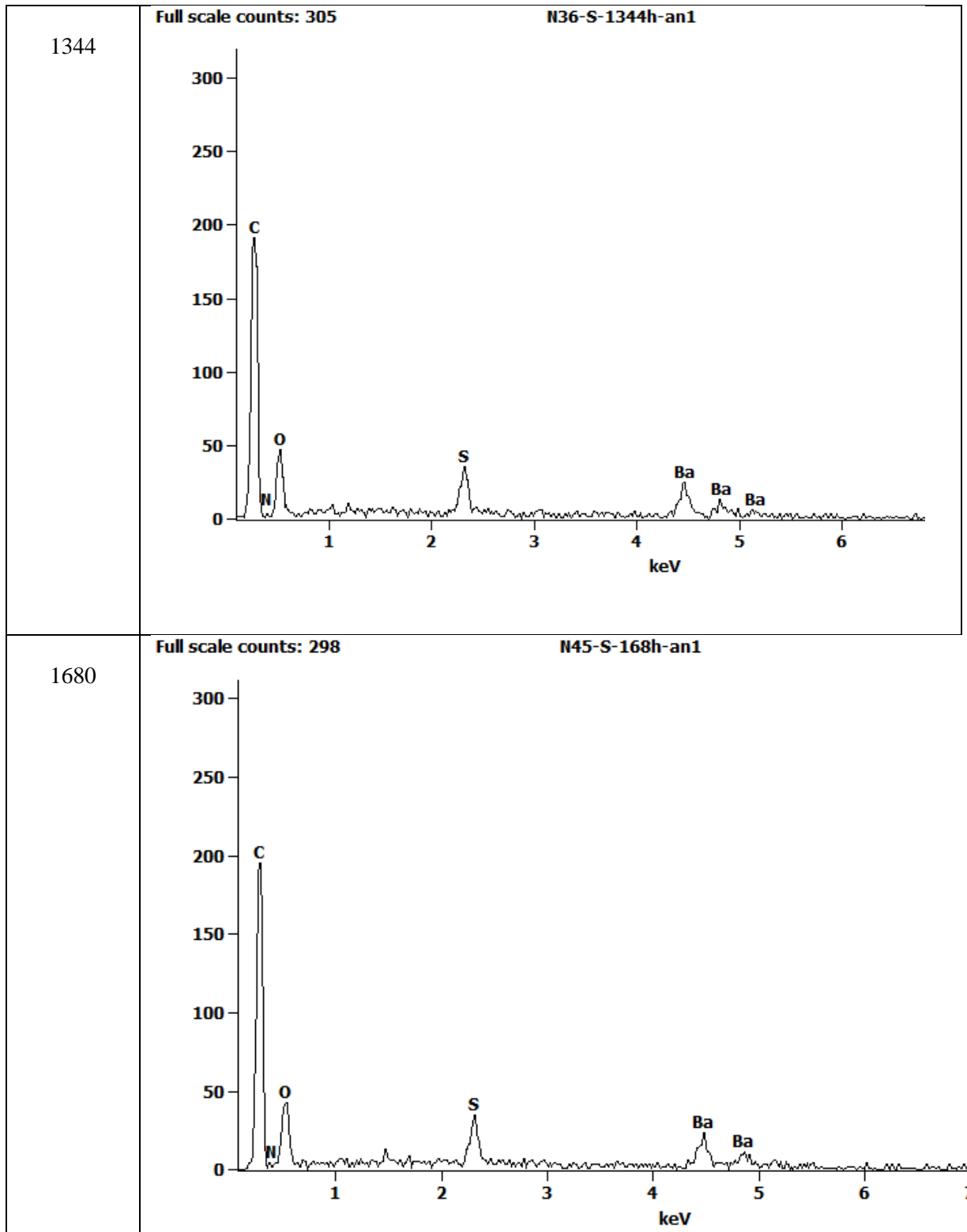
5.4. Ocena wpływu starzenia solanką na zmiany starzeniowe w strukturze chemicznej powłok epoksydowych na podstawie badań rentgenograficznych

Badania rentgenograficzne również udokumentowały zwiększenie stopnia utlenienia powłok epoksydowych starzonych solanką. Wyraźne zwiększenie udziału wagowego tlenu stwierdzono po starzeniu powłok w okresie 1008 h (tabela 5.7). Z uwagi na dominację procesu wykruszania utlenionych warstw powłoki, udział tlenu w badanych powłokach oceniany na podstawie badań rentgenograficznych (Rtg), po dłuższym okresie starzenia próbek powłok solanką, utrzymywał się na niezmiennym poziomie.

Tabela 5.7. Charakterystyki rentgenograficzne powłok epoksydowych

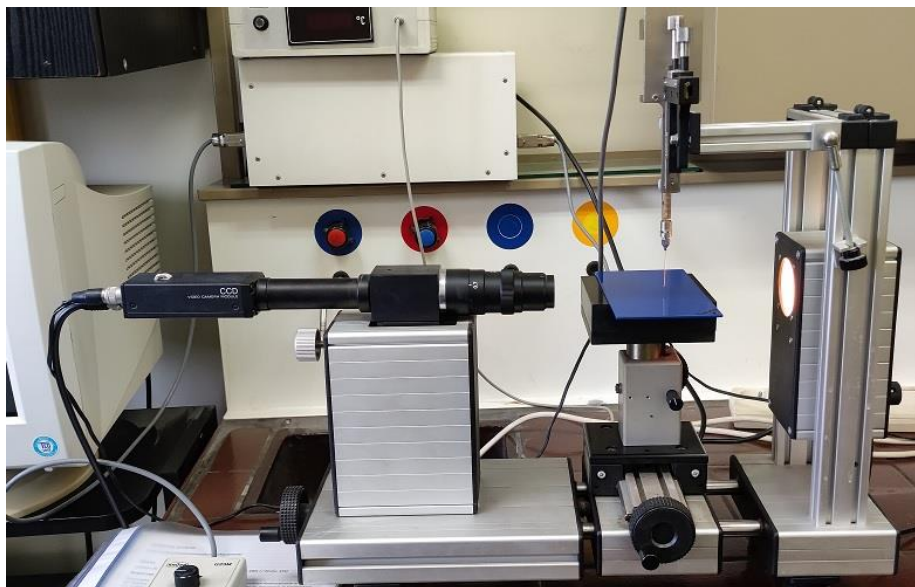
Okres starzenia t [h]	Charakterystyki rentgenograficzne
0	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p>Full scale counts: 308 N9-an1</p>  </div>





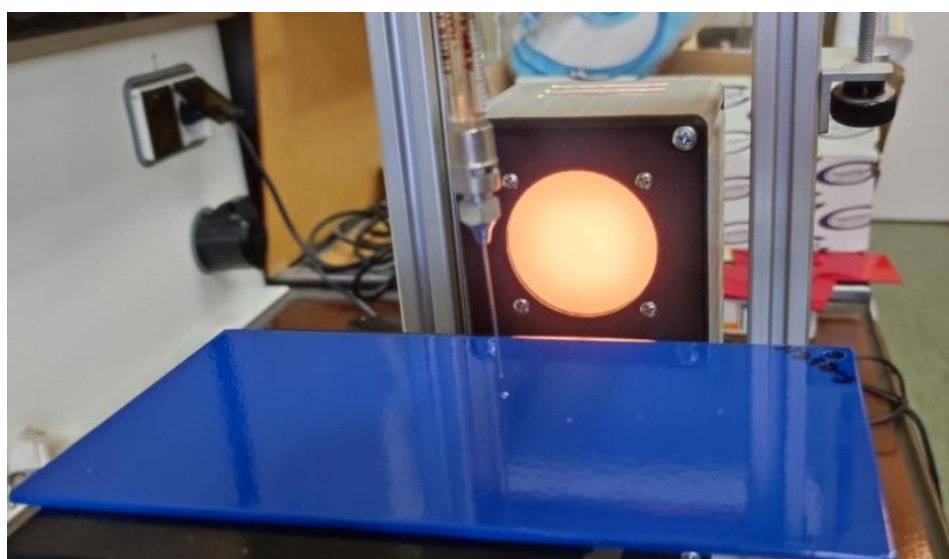
6. Wpływ starzenia solanką na zwilżalność powierzchni oraz nasiąkliwość powłok epoksydowych

Ocenę wpływu starzenia solanką na zwilżalność powierzchni powłok epoksydowych przeprowadzono przy użyciu Goniometru G10 firmy Krüss (rys.6.1).



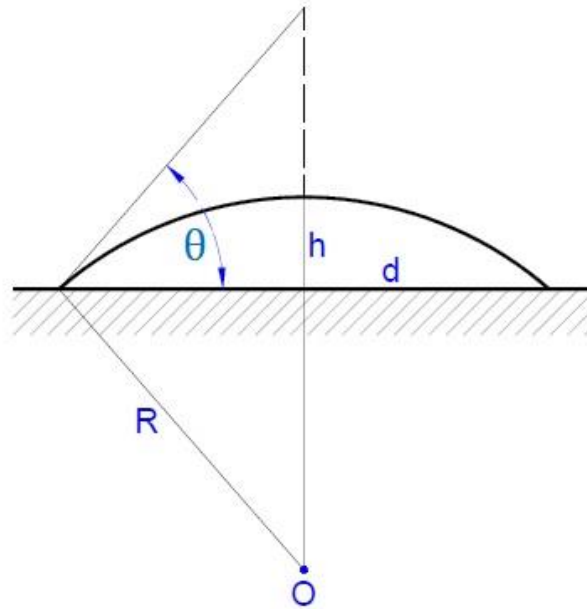
Rys. 6.1. Goniometr G10 (firmy Krüss) do badania zwilżalności powierzchni

Kąt zwilżania θ_c powłok epoksydowych wyznaczono „metodą siedzącej kropli” na podstawie geometrii naniesionych na ich powierzchnię kropeł dwóch rodzajów cieczy wzorcowych w postaci wody lub diiodometanu (rys. 6.2).



Rys. 6.2. Dozowanie kropli cieczy pomiarowej za pomocą strzykawki na powierzchnię powłok epoksydowych starzonych solanką

Metoda „siedzącej kropli” polega na obliczeniu wartości kąta zwilżania θ_c na podstawie wymiarów kropli cieczy pomiarowej (znajdującej się na powierzchni powłoki polimerowej), takich jak: wysokość czaszy (h) i jej średnica (d=2r).



Rys. 6.3. Pomiar kąta zwilżania metodą siedzącej kropli

Wysokość czaszy h wyznacza się z wzoru:

$$h = R(1 - \cos\theta_c) \quad (6.1)$$

gdzie:

R – promień czaszy,

θ_c – kąt zwilżania powierzchni powłoki cieczą wzorcową.

Promień r okręgu, na jakim kropla styka się z powierzchnią powłoki oblicza się z wzoru:

$$r = R\sin\theta_c \quad (6.2)$$

Kąt zwilżania θ_c wyznacza się z zależności:

$$\theta_c = 2h/r \quad (6.3)$$

Wartości kąta zwilżania θ_c powłok epoksydowych wyznaczono za pomocą Goniometru G10 firmy Krüss. Kształt kropli pomiarowej został rejestrowany przez kamerę cyfrową, następnie za pomocą oprogramowania DSA analizowany był z zastosowaniem modelu „siedzącej kropli”. Jako cieczy pomiarowych (modelowych) użyto wody destylowanej lub diiodometanu, o znanych wartościach swobodnej energii powierzchniowej (SEP) oraz jej składowej dyspersyjnej γ_S^d oraz polarnej γ_S^p (tabela 6.1).

Tabela 6.1. Swobodna energia powierzchniowa (SEP) cieczy pomiarowych i ich składowych

Rodzaj cieczy pomiarowej	Swobodna energia powierzchniowa γ_S [mJ/m ²]	Składowa polarna γ_S^p [mJ/m ²]	Składowa dyspersyjna γ_S^d [mJ/m ²]
woda	72,8	51,0	21,8
dijodometan	50,8	2,3	48,5

Dla każdej próbki wykonano serię pomiarów kąta zwilżania θ_c . Seria pomiarowa dotyczyła pomiarów kąta zwilżania dziesięciu kropli (o objętości 5 μ l) danej cieczy pomiarowej, które kolejno nanoszono strzykawką dozującą na powierzchnię powłok epoksydowych. Wyniki badań kąta zwilżania θ_c powłok epoksydowych, poddanych starzeniu solanką, zamieszczono w tabeli 6.2.

Tabela 6.2. Wyniki badań kąta zwilżania θ_c powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką

Okres starzenia t [h]	Kąt zwilżania θ_c [°]	
	woda	dijodometan
0	88,18	51,69
672	86,22	59,42
1008	80,99	54,83
1344	80,10	58,62
1680	78,98	62,67

Z danych przedstawionych w tabeli 6.2. wynika że, długość okresu starzenia miała istotny wpływ na wartość kąta zwilżania powłoki cieczą pomiarową (wodą lub diiodometanem). Starzenie solanką powłok epoksydowych powodowało (w miarę upływu okresu ich starzenia) zmniejszanie wartości kąta zwilżania θ_c wodą destylowaną, wartość kąta zwilżania uległa zmniejszeniu o 10%. Otrzymane wyniki świadczą o zwiększeniu

hydrofilowości powłok epoksydowych, tym samym zwiększyła się podatność powłok na nasiąkanie wodą. Penetracja powłoki wodą może doprowadzić do rozwoju korozji podpowłokowej.

Odwrotną tendencję zaobserwowano dla wartość kąta zwilżania θ_c diiodometanem (w miarę upływu okresu ich starzenia) uległa znacznemu zwiększeniu o 21%.

Tabela 6.3. Wpływ starzenia solanką powłok epoksydowych na wartość swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych (dyspersyjnej i polarnej)

Okres starzenia t [h]	Swobodna energia powierzchniowa SEP γ_s [mJ/m ²]	Składowa dyspersyjna SEP γ_s^d [mJ/m ²]	Składowa polarna SEP γ_s^p [mJ/m ²]
0	35,53	33,33	2,20
672	32,59	28,91	3,68
1008	36,49	31,54	4,94
1344	35,28	29,37	5,91
1680	34,18	27,04	7,14

Do obliczania swobodnej energii powierzchniowej (SEP) zastosowano metodę Owens – Wendt, która jest powszechnie stosowana do wyznaczania SEP materiałów kompozytowych, jakimi są powłoki epoksydowe.

W przeprowadzonych badaniach metodą Owens – Wendt jako cieczy pomiarowe zastosowano wodę destylowaną (ciecz polarna), charakteryzującą się dużą wartością składowej polarnej oraz diiodometan (ciecz niepolarna) jako ciecz dyspersyjną.

Otrzymane wyniki badań swobodnej energii powierzchniowej (SEP) powłok epoksydowych starzonych solanką (tab. 6.3) wykazały istotny wpływ długości okresu ich starzenia na wartość składowych SEP, zarówno polarnej jak i dyspersyjnej. Swobodna energii powierzchniowa (SEP) uległa obniżeniu o 4% dla powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1680 h. Znaczące zwiększenie wartości zaobserwowano dla składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej. Z dużym prawdopodobieństwem należy stwierdzić, że miały na to wpływ zmiany w strukturze chemicznej warstwy powierzchniowej.

Starzenie powłok epoksydowych solanką w okresie 1680 h spowodowało ponad 3-krotne zwiększenie składowej polarnej.

7. Analiza i ocena adhezji do stalowego podłoża powłok epoksydowych starzonych solanką

7.1. Ocena wpływu starzenia solanką na adhezję powłok epoksydowych na podstawie wyników badań metodą odrywową

7.2. Ocena wpływu starzenia solanką na adhezję powłok epoksydowych na podstawie wyników badań metodą siatki nacięć

7.1. Ocena wpływu starzenia solanką na adhezję powłok epoksydowych na podstawie wyników badań metodą odrywową

Badanie adhezji powłok polimerowych metodą odrywową zostało wykonane za pomocą aparatu PostiTest AT Digital (rys. 3.11), według PN-EN ISO 4624:2016-05.

Metoda odrywowa polega na odrywaniu od powłoki, uprzednio przyklejonego (klejem epoksydowym) do jej powierzchni stempla pomiarowego (rys. 7.1).

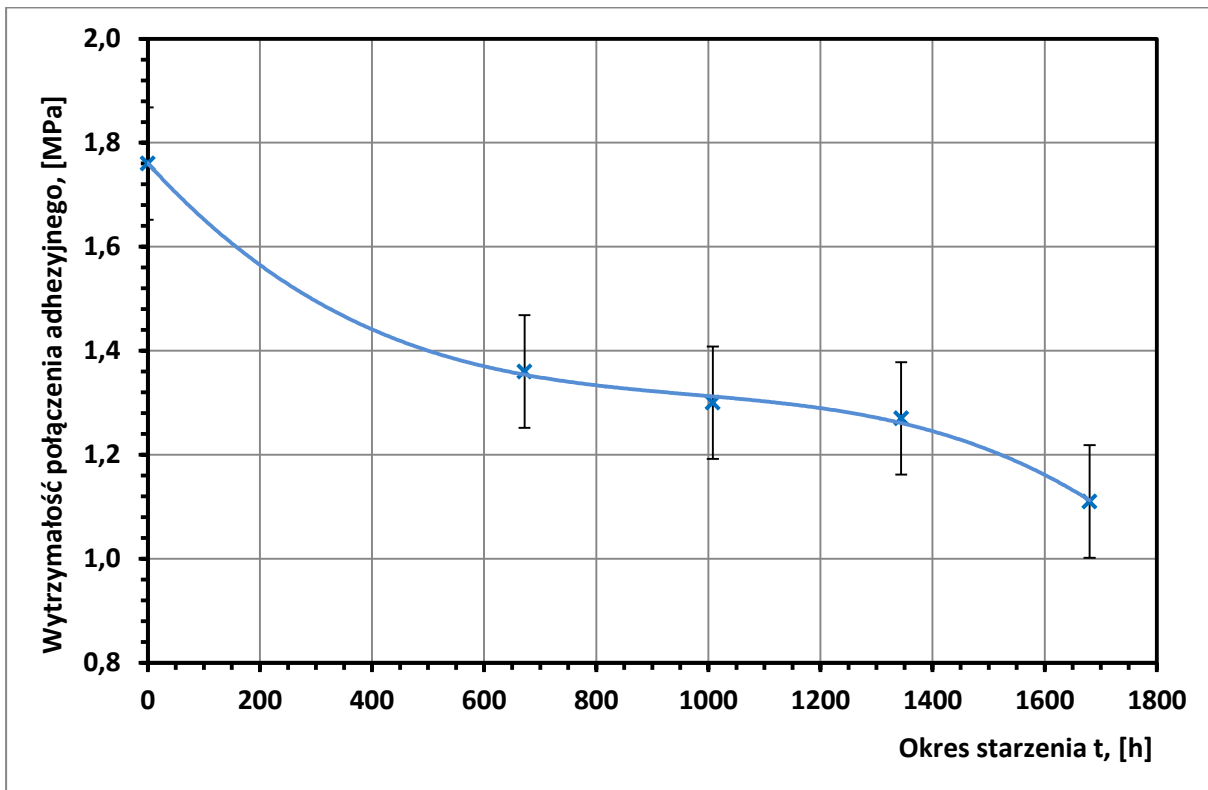


Rys. 7.1. Powłoka epoksydowa z przyklejonymi stemplami pomiarowymi stosowanymi w badaniach adhezji metodą odrywową



Rys. 7.2. Uchwyt z zamocowanym stemplem pomiarowym, zastosowany w badaniach adhezji (metodą odrywową) powłok epoksydowych do stalowego podłoża (1): 2 – uchwyt do odrywania stempli pomiarowych, 3 – stempel pomiarowy

W wyniku przeprowadzonych badań adhezji powłok epoksydowych metodą odrywową stwierdzono wystąpienie zrywania połączenia adhezyjnego między powierzchnią powłoki a powierzchnia warstwy kleju epoksydowego. Wyniki badań wytrzymałości połączenia adhezyjnego warstwy kleju epoksydowego z powierzchnią powłoki epoksydowej po różnych okresach starzenia solanką zawarto na rysunku 7.3.



Rys. 7.3. Wytrzymałość połączenia adhezyjnego kleju epoksydowego z powierzchnią powłoki epoksydowej starzonej solanką

Tabela 7.1. Równania linii trendu charakterystyki wytrzymałości połączenia adhezyjnego kleju epoksydowego z powierzchnią powłoki epoksydowej starzonej solanką

Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji
Wartość połączenia adhezyjnego	$y = -4E-10x^3 + 1E-06x^2 - 0,0012x + 1,7606$	0,9988

Charakterystykę rodzaju oderwania stempla (wg PN-EN ISO 4624:2016-05), uprzednio przyklejonego klejem epoksydowym do powierzchni powłok epoksydowych, przedstawiono w tabelach 7.2÷7.6.

Tabela 7.2. Charakterystyka rodzaju oderwania stempla (wg PN-EN ISO 4624:2016-05), uprzednio przyklejonego do powierzchni niestarzonej powłoki epoksydowej





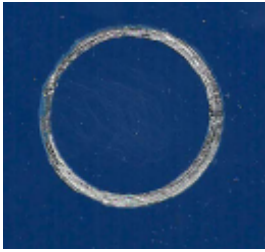

Okres starzenia solanką [h]	Lp. pomiaru	Widok powierzchni powłoki epoksydowej po oderwaniu stempla	Widok powierzchni stempla
	Opis charakteru oderwania		
0	1		
	2		
	3		

Tabela 7.3. Charakterystyka rodzaju oderwania stempla (wg PN-EN ISO 4624:2016-05), uprzednio przyklejonego do powierzchni powłoki epoksydowej starzonej solanką w okresie 627 h

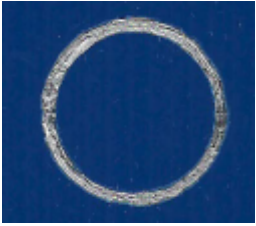





Okres starzenia solanką [h]	Lp. pomiaru	Widok powierzchni powłoki epoksydowej po oderwaniu stempla	Widok powierzchni stempla
	Opis charakteru oderwania		
672	1 ----- Obserwowano zerwanie połączenia adhezyjnego między warstwą kleju a powierzchnią powłoki epoksydowej. Wytrzymałość tego połączenia adhezyjnego wynosiła 1,38 [MPa]		
	2 ----- Obserwowano zerwanie połączenia adhezyjnego między warstwą kleju a powierzchnią powłoki epoksydowej. Wytrzymałość tego połączenia adhezyjnego wynosiła 1,36 [MPa]		
	3 ----- Obserwowano zerwanie połączenia adhezyjnego między warstwą kleju a powierzchnią powłoki epoksydowej. Wytrzymałość tego połączenia adhezyjnego wynosiła 1,35 [MPa]		

Tabela 7.4. Charakterystyka rodzaju oderwania stempla (wg PN-EN ISO 4624:2016-05), uprzednio przyklejonego do powierzchni powłoki epoksydowej starzonej solanką w okresie 1008 h







Okres starzenia solanką [h]	Lp. pomiaru	Widok powierzchni powłoki epoksydowej po oderwaniu stempla	Widok powierzchni stempla
	Opis charakteru oderwania		
1008	1		
	----- Obserwowano zerwanie połączenia adhezyjnego między warstwą kleju a powierzchnią powłoki epoksydowej. Wytrzymałość tego połączenia adhezyjnego wynosiła 1,32 [MPa]		
	2		
----- Obserwowano zerwanie połączenia adhezyjnego między warstwą kleju a powierzchnią powłoki epoksydowej. Wytrzymałość tego połączenia adhezyjnego wynosiła 1,28 [MPa]			
----- Obserwowano zerwanie połączenia adhezyjnego między warstwą kleju a powierzchnią powłoki epoksydowej. Wytrzymałość tego połączenia adhezyjnego wynosiła 1,29 [MPa]			

Tabela 7.5. Charakterystyka rodzaju oderwania stempla (wg PN-EN ISO 4624:2016-05), uprzednio przyklejonego do powierzchni starzonej powłoki epoksydowej solanką w okresie 1344 h









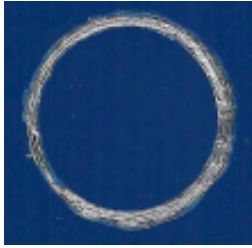



Okres starzenia solanką [h]	Lp. pomiaru	Widok powierzchni powłoki epoksydowej po oderwaniu stempla	Widok powierzchni stempla
	Opis charakteru oderwania		
1344	1 ----- Obserwowano zerwanie połączenia adhezyjnego między warstwą kleju a powierzchnią powłoki epoksydowej. Wytrzymałość tego połączenia adhezyjnego wynosiła 1,27 [MPa]		
	2 ----- Obserwowano zerwanie połączenia adhezyjnego między warstwą kleju a powierzchnią powłoki epoksydowej. Wytrzymałość tego połączenia adhezyjnego wynosiła 1,29 [MPa]		
	3 ----- Obserwowano zerwanie połączenia adhezyjnego między warstwą kleju a powierzchnią powłoki epoksydowej. Wytrzymałość tego połączenia adhezyjnego wynosiła 1,25 [MPa]		

Tabela 7.6. Charakterystyka rodzaju oderwania stempla (wg PN-EN ISO 4624:2016-05), uprzednio przyklejonego do powierzchni powłoki epoksydowej starzonej solanką w okresie 1680 h

Okres starzenia solanką [h]	Lp. pomiaru	Widok powierzchni powłoki epoksydowej po oderwaniu stempla	Widok powierzchni stempla
	Opis charakteru oderwania		
1680	1 ----- Obserwowano zerwanie połączenia adhezyjnego między warstwą kleju a powierzchnią powłoki epoksydowej. Wytrzymałość tego połączenia adhezyjnego wynosiła 1,09 [MPa]		
	2 ----- Obserwowano zerwanie połączenia adhezyjnego między warstwą kleju a powierzchnią powłoki epoksydowej. Wytrzymałość tego połączenia adhezyjnego wynosiła 1,11 [MPa]		
	3 ----- Obserwowano zerwanie połączenia adhezyjnego między warstwą kleju a powierzchnią powłoki epoksydowej. Wytrzymałość tego połączenia adhezyjnego wynosiła 1,15 [MPa]		

Po przeprowadzonych próbach odrywania od stalowego podłoża niestarzonej powłoki oraz starzonych powłok epoksydowych solanką, stwierdzono zerwanie połączenia adhezyjnego między warstwą kleju epoksydowego, a powierzchnią powłoki epoksydowej na obszarze odpowiadającym 100% powierzchni stempla (tab. 7.2.÷7.6.). Świadczy to o wysokiej adhezji powłoki do stalowego podłoża, większej niż siły adhezji tworzywa epoksydowego z klejem epoksydowym.

Wraz ze wzrostem okresu starzenia powłok solanką obserwowano również progresywne zmniejszanie się wytrzymałości połączenia adhezyjnego warstwy kleju

z powierzchnią powłoki epoksydowej. Po starzeniu w okresie 1680 h wytrzymałość połączenia adhezyjnego warstwy kleju z powierzchnią powłoki epoksydowej uległa zmniejszeniu o 36%.

7.2. Ocena wpływu starzenia solanką na adhezję powłok epoksydowych na podstawie wyników badań metodą siatki nacięć

Badania adhezji (przyczepności) powłok epoksydowych do stalowego podłoża metodą siatki nacięć wykonano zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 2409:2021-03. W badaniach tych zastosowano specjalistyczny nóż krążkowy, składający się z 6 ostrzy, rozstawionych co 1 mm (rys. 7.4).



Rys. 7.4. Wykonywanie nożem krążkowym siatki nacięć na powłoce epoksydowej

Na każdej z badanych powłok epoksydowych wykonano nożem krążkowym trzy siatki nacięć (rys. 7.4).

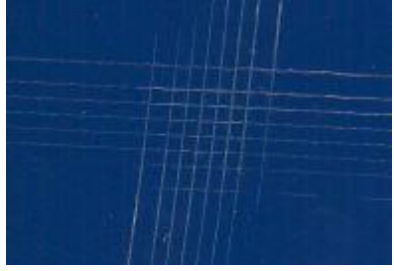
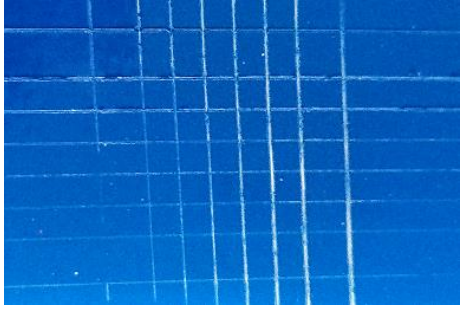
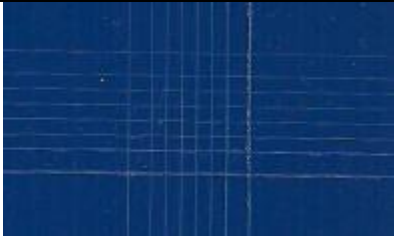
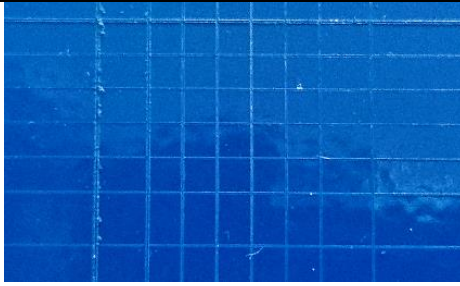
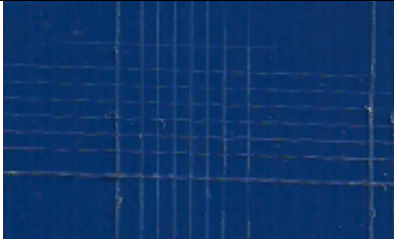
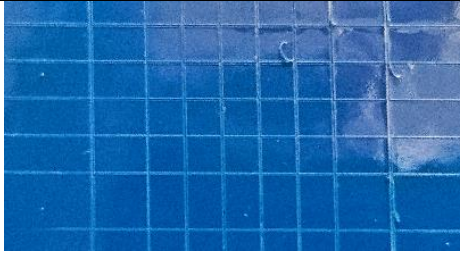
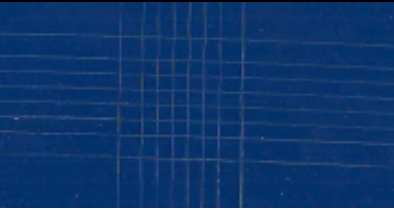
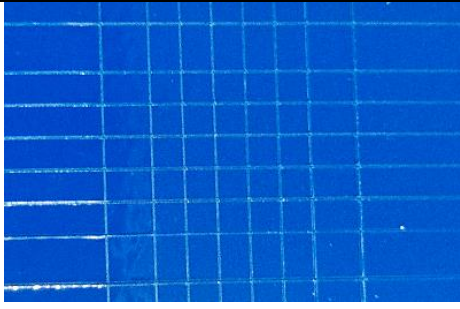

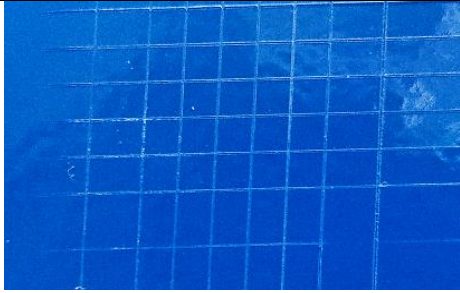
Wytworzone na powłokach epoksydowych siatki nacięć oceniono okiem nieuzbrojonym oraz za pomocą lupy (o pięciokrotnym powiększeniu). Przed przystąpieniem do oceny adhezji (przyczepności) powłok epoksydowych do stalowego podłoża - na podstawie stanu siatki nacięć - ich powierzchnię przetarto wzdłuż przekątnych siatki nacięć miękką szczotką. Wyznaczenie parametru siatki nacięć oparto na opisie zawartym w tabeli 7.7.

Tabela 7.7. Kryteria wyznaczania parametru siatki (K) nacięć wykonanej nożem krążkowym na powłoce polimerowej wg PN-EN ISO 2409:2021-03

Parametr siatki K = 0÷5	Opis stanu siatki nacięć
0	W żadnym z kwadratów siatki nacięć (wykonanej nożem krążkowym) nie występują ubytki (odpryski) powłoki oraz krawędzie nacięć są całkowicie gładkie;
1	Powierzchnia małych ubytków powłoki (w punktach przecięcia linii siatki) nie jest znacząco większa niż 5% powierzchni siatki nacięć;
2	Powierzchnia ubytku powłoki (wzdłuż krawędzi nacięć i/lub w punktach przecięcia linii siatki) jest wyraźnie większa niż 5%, ale nie jest znacząco większa niż 15% powierzchni siatki nacięć;
3	Powierzchnia ubytku powłoki (wzdłuż krawędzi nacięć szerokimi pasmami i/lub niektóre kwadraty są odprysnięte całkowicie lub częściowo) stanowi wyraźnie więcej niż 15%, ale nie jest znacząco większa niż 35% powierzchni siatki nacięć;
4	Powierzchnia ubytku powłoki (wzdłuż krawędzi nacięć szerokimi pasmami i/lub, ponadto niektóre kwadraty są całkowicie lub częściowo odprysnięte) stanowi wyraźnie więcej niż 35%, ale nie jest znacząco większa niż 65% powierzchni siatki nacięć;
5	Powierzchnia ubytku powłoki jest większa, niż w przypadku, któremu przypisano parametr 4.

Wyniki badań adhezji do stalowego podłoża (przyczepności) starzonych solanką powłok epoksydowych w okresie 1680 h przedstawiono w tabeli 7.8.

Tabela 7.8. Stan siatki nacięć wykonanej nożem krążkowym na powłoce epoksydowej

Okres starzenia solanką [h]	Stan siatki nacięć wykonanej nożem krążkowym na powłoce epoksydowej	Stan siatki nacięć wykonanej nożem krążkowym na powłoce epoksydowej w powiększeniu 5x	Parametr K (tab. 7.7) siatki nacięć
0			1
672			1
1008			1
1344			1
1680			1

Należy podkreślić, że zastosowany okres starzenia solanką nie miał wpływu na adhezję (przyczepność) powłok epoksydowych do stalowego podłoża. W całym okresie starzenia solanką krawędzie nacięć były gładkie, ponadto w żadnym z kwadratów siatki nie wystąpiły odpryski.

8. Analiza i ocena odporności na zużycie mechaniczne powłok epoksydowych starzonych solanką

8.1. Ocena odporności na zarysowanie powłok epoksydowych starzonych solanką

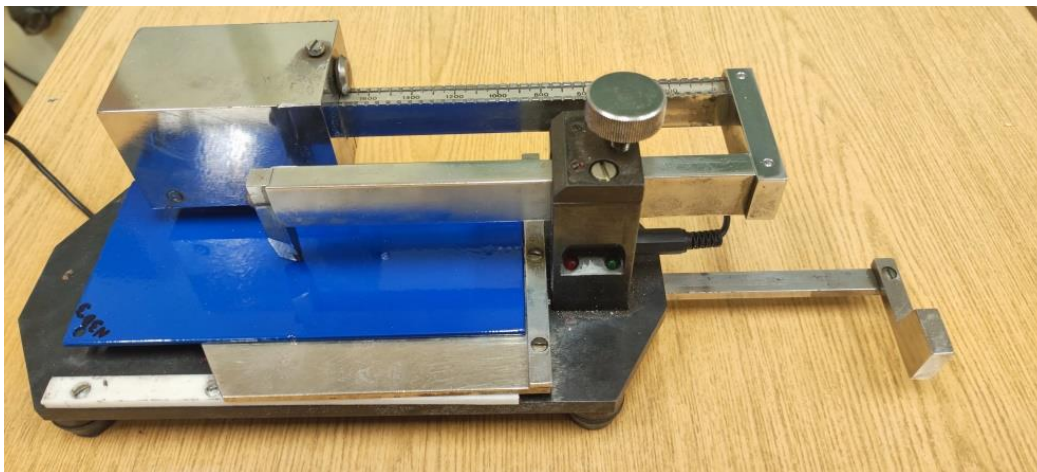
8.2. Badania odporności na uderzenie powłok epoksydowych starzonych solanką

8.1. Ocena odporności na zarysowanie powłok epoksydowych starzonych solanką

Badanie odporności na zarysowanie powłok epoksydowych wykonano zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 1518-1:2019-07 (Farby i lakiery – Oznaczanie odporności na zarysowanie – Część 1: Metoda stałego obciążenia. W badaniach zastosowano urządzenie Clemen (rys. 8.1).

Celem wykonania badania odporności na zarysowanie powłok epoksydowych na powierzchni powłoki umieszczono rylce przyrządu (rys. 8.1), z ustawionym obciążeniem zgodnie z przedmiotową normą. Następnie ruchem jednostajnym przesuwano stolik, wraz z umieszczoną na nim próbką. Utworzona ciągła rysa powinna mieć długość 60 mm. Moment zarysowania powłoki do podłoża sygnalizowany jest za pomocą wskaźnika elektrycznego, informującego o uzyskaniu kontaktu rylca z podłożem metalowym.

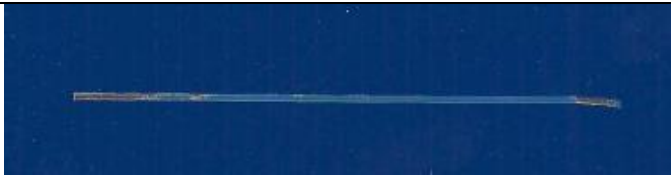


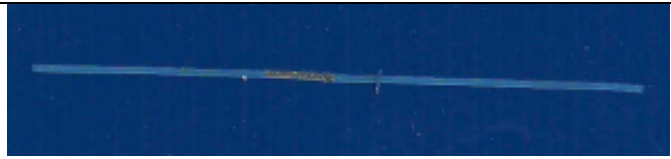

Badania rozpoczęto przy minimalnym obciążeniu rylca, wynoszącym 50 g. W trakcie badania stopniowo zwiększano obciążenie o 50 g. Badanie kontynuowano do momentu zasygnalizowania kontaktu rylca ze stalowym podłożem.



Rys. 8.1. Badanie odporności na zarysowanie powłok epoksydowych aparatem Clemena

Wyniki badań odporności na zarysowanie powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1680 h przedstawiono w tabeli 8.1.

Tabela 8.1. Widok powierzchni powłoki epoksydowej po zarysowaniu aparatem Clemena

Okres starzenia solanką [h]	Widok powierzchni powłoki epoksydowej po zarysowaniu	Masa obciążenia rylca powodującego zarysowanie powłoki do stalowego podłoża M [g]
0		2000
672		1950
1008		1900
1344		1850
1680		1800

Otrzymane wyniki badań zarysowania powłok epoksydowych starzonych solanką wykazały istotny wpływ długości okresu starzenia na ich odporność na zarysowanie. W przypadku powłoki niestarzonej zarysowanie powierzchni powłoki zaobserwowano dla maksymalnego obciążenia rylca, które wynosiło 2000 g. Natomiast w przypadku powłoki starzonej w okresie 1680 h, zarysowanie powierzchni powłoki zaobserwowano przy obciążeniu rylca wynoszącym 1800 g. Odporność na zarysowanie powłok epoksydowych, po maksymalnym okresie ich starzenia solanką, uległa obniżeniu o 10%.

8.2. Badania odporności na uderzenie powłok epoksydowych starzonych solanką

Badanie odporności na uderzenie przeprowadzono zgodnie z zaleceniami normy PN-EN ISO 6272-1:2011 za pomocą aparatu Du Ponta (rys. 8.2). Badanie polega na wyznaczeniu maksymalnej wysokości, z której spada ciężarek o masie 1 kg, nie powodując uszkodzenia mechanicznego powłoki. Rura prowadząca zaopatrzona jest w skalę o długości 50 cm, z podziałką co 1 cm, ciężarek można zamontować na dowolnej wysokości.





Próbkę umieszczono na kowadełku pod iglicą (rys. 8.2), następnie po ustawieniu wysokości, naciśnięto urządzenie zwalniaszące i wypuszczono ciężarek, który spowodował uderzenie iglicy w powierzchnię próbki. Stan powierzchni powłoki epoksydowej oceniono okiem nieuzbrojonym, jak również za pomocą lupy o czterokrotnym powiększeniu.

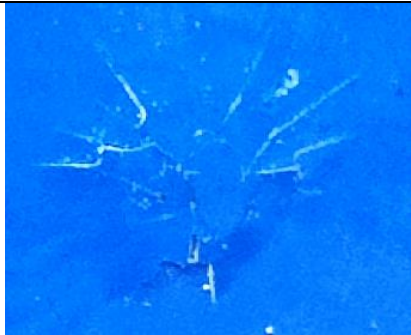


Rys. 8.2. Aparat Du Ponta do oceny odporności na uderzenie powłok polimerowych

Charakterystykę odporności na uderzenie (wg PN-EN ISO 6272-1:2011) powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1680 h przedstawiono w tabeli 8.2.

Tabela. 8.2. Widok powierzchni powłoki epoksydowej po uderzeniu w nią ciężarka o masie 1 kg, swobodnie spadającego z wysokości H

Okres starzenia solanką [h]	Widok powierzchni powłoki epoksydowej po uderzeniu w nią ciężarka o masie 1 kg	Wysokość z jakiej spadał ciężarek H [cm]
0		32
672		26
1008		23
1344		20

1680		20
------	---	----

W wyniku przeprowadzonych badań odporności na uderzenie powłok epoksydowych starzonych solanką zaobserwowano rozwój pęknięć powłoki, których liczba rosła wraz ze wzrostem okresu ich starzenia. Ponadto stwierdzono występowanie delaminacji powłoki nawierzchniowej, zwłaszcza po maksymalnym okresie jej starzenia solanką.

Uszkodzenie powłoki epoksydowej niestarzonej nastąpiło przy swobodnym spadaniu ciężarka z wysokości $H=32$ cm. W przypadku powłoki epoksydowej starzonej solanką w okresie 1680 h, uszkodzenie jej wystąpiło, gdy wysokość $H=20$ cm. Odporność na uderzenie w tym przypadku uległa obniżeniu o 36 %.

9. Zakończenie

Rozważane w niniejszej rozprawie epoksydowe powłoki ochronne elementów obiektów technicznych, na przykład podwozia samochodowego, podczas eksploatacji w okresie zimowym, poddawane są oddziaływaniu wodnego roztworu chlorku sodu (o stężeniu 20÷25%), który zapobiega oblodzeniu powierzchni jezdni. Oddziaływanie tego agresywnego medium powoduje destrukcję powłok, przyczyniając się do obniżenia ich właściwości eksploatacyjnych.

Zastosowane w badaniach systemy powłok epoksydowych (wytworzone z farby proszkowej) składały się z dwóch warstw (powłok). Warstwa podkładowa zawierała mikronapełniacz cynkowy, zaś w skład warstwy nawierzchniowej wchodziły nanocząstki ditlenku tytanu. Barwę niebieską powłok nawierzchniowych uzyskano poprzez zastosowanie pigmentu mineralnego, o wymiarach ziarna poniżej 20 μm , składającego się z glinokrzemianów sodu połączonych z siarką ($\text{Na}_6\text{A}_{16}\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$). Średnia grubość powłok wynosiła 99 ± 1 μm .

Powłoki epoksydowe starzono zanurzając je w wodnym roztworze chlorku sodu o stężeniu 25% (zwanym solanką). Maksymalny okres starzenia tym medium wynosił 1680 h.

Właściwości eksploatacyjne powłok polimerowych warunkuje stopień ich destrukcji, zależny od rodzaju powłoki (materiału powłokotwórczego, napełniaczy i pigmentów oraz liczby warstw), a także od oddziałujących na nie narażeń, jak również od długości okresu użytkowania powłok.

Należy podkreślić, że właściwości eksploatacyjne aktualnie użytkowanych powłok polimerowych, poddanych oddziaływaniu solanki, są niewystarczająco poznane. Zasadniczą przyczyną tego są ustawiczne zmiany ich składu, spowodowane rozwojem nanotechnologii w obszarze nanonapełniaczy i nanopigmentów, stosowanych do modyfikacji powłok, jak również rosnącymi proekologicznymi wymaganiami w obszarze wytwarzania farb i lakierów. Powyższy fakt był podstawą podjęcia się realizacji niniejszej rozprawy pt.: „Wpływ wodnego roztworu chlorku sodu na właściwości eksploatacyjne powłok epoksydowych”.

Osiągnięcie głównego celu pracy wymagało w pierwszym rzędzie wykonania badań normowych, a następnie, na podstawie ich wyników, dokonania oceny właściwości eksploatacyjnych powłok epoksydowych w zakresie: grubości, twardości (ołówkowej i wg Buchholza), chropowatości powierzchni, połysku, morfologii, adhezji do podłoża, odporności na zarysowanie i uderzenie (rozd.: 5÷8).

Do ustalenia przyczyn zmian właściwości eksploatacyjnych powłok epoksydowych starzonych solanką zastosowano badania niekonwencjonalne, w szczególności: badania spektroskopowe w podczerwieni FTIR z użyciem spektrofotometru FT/IR-6200 (firmy Jasco) (rozdz. 5.3), badania metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC za pomocą analizatora termicznego LABSystem TG /DSC (firmy SETARAM) (rozdz. 5.3), badania morfologii powierzchni powłok (rozdz. 5.1) wykonywane z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego SU-70 (firmy Hitachi), badania struktury geometrycznej powierzchni powłok (rozdz. 5.2) z użyciem mikroskopu interferometrycznego Talysurf CCI (firmy Taylor Hobson), badania zwilżalności powierzchni powłok cieczą modelową (wodą lub dijdometanem) z wykorzystaniem Goniometru G10 (firmy Krüss) (rozdz. 6).

Obserwowane zwiększanie kruchości warstwy nawierzchniowej starzonych solanką powłok epoksydowych, progresywnie narastające wraz z upływem czasu starzenia, spowodowane było rozwojem procesów utleniania epoksydowego tworzywa powłokotwórczego. Świadczy o tym ponad 3-krotny wzrost intensywności pasma grup karbonylowych C=O (o piku odpowiadającym liczbie falowej $1726,94\text{ cm}^{-1}$), ujawniony w badaniach FTIR. Ponadto, zaobserwowane zwiększenie zawartości grup CH_2 , które sąsiadują z grupami karbonyłowymi, może także dowodzić intensyfikacji procesów utleniania powłok. Ponad 2-krotny wzrost intensywności pasma grup hydroksylowych OH (o piku $3396,99\text{ cm}^{-1}$) również dokumentuje rozwój procesów utleniania nawierzchniowych powłok epoksydowych. Natomiast zwiększenie intensywności pasma grup CH_3 (o piku odpowiadającym liczbie falowej $2925,48\text{ cm}^{-1}$) świadczy o pękaniu wiązań chemicznych w epoksydowym tworzywie powłokotwórczym (rozdz. 5.3).

Wykruszanie składników warstw nawierzchniowych powłok, na skutek wzrostu stopnia ich utleniania, spowodowało znaczną zmianę profilu chropowatości powierzchni. Na przykład, po starzeniu w okresie 1680 h parametr R_a chropowatości powierzchni uległ zwiększeniu o 73%, parametr R_z o 45%, zaś parametr R_{max} o 30% (rozdz. 4.2).

Oddziaływanie solanki przyczyniło się do obniżenia odporności cieplnej starzonych powłok, ponieważ stwierdzono obniżanie temperatury początku procesu utleniania w miarę upływu czasu starzenia, wykazane w badaniach DSC. Na przykład, po okresie starzenia wynoszącym 1680 h temperatura początku procesu utleniania uległa obniżeniu o 6%. Ponadto, obserwowano zwiększenie intensywności piku egzotermicznego, występującego na krzywej DSC. Dowodzi to faktu rozwoju procesów utleniania tworzywa epoksydowego, wraz z upływem okresu ich starzenia solanką (rozdz. 5.3).

Badania rentgenograficzne również udokumentowały zwiększenie podatności powłok epoksydowych na utlenienie pod wpływem starzenia solanką. Wyraźne zwiększenie udziału masowego tlenu stwierdzono po starzeniu powłok w okresie 1008 h. Natomiast, z uwagi na dominację procesu wykruszania utlenionych warstw powłoki, udział tlenu w badanych powłokach, oceniany na podstawie badań Rtg, po dłuższym okresie starzenia próbek powłok solanką, utrzymywał się na niezmiennym poziomie (rozdz. 5.4).

W powłokach epoksydowych starzonych solanką powstawały mikropory spowodowane pękaniem wiązań chemicznych (udokumentowanych w badaniach FTIR - rozdz. 5.3). Mikropory, nasiąkając solanką, przyczyniły się do przyrostu grubości oraz masy powłok. Na przykład, po starzeniu powłok w okresie 1680 h grubość powłok uległa zwiększeniu o 4,8% (rozdz. 4.1).

Po starzeniu solanką w okresie 1680 h obserwowano także obniżenie twardości (wg Buchholza) powłok o 30%, (rozdz. 4.4), co przyczyniało się do spadku właściwości mechanicznych powłok, zwłaszcza do zmniejszenia ich odporności na ścieranie.

Podstawowym kryterium oceny właściwości ochronnych (barierowych) powłoki jest trwałość jej połączeń adhezyjnych z podłożem. Testy wytrzymałości połączenia adhezyjnego epoksydowej powłoki podkładowej ze stalowym podłożem wykonano metodą odrywową. Po przeprowadzonych próbach odrywania od stalowego podłoża powłok niestarzonych oraz starzonych solanką stwierdzono we wszystkich przypadkach zerwanie połączenia adhezyjnego jedynie między warstwą kleju epoksydowego, a powierzchnią epoksydowej powłoki nawierzchniowej, na obszarze odpowiadającym 100% powierzchni stempla. Świadczy to o wysokiej adhezji powłok do stalowego podłoża, która nie uległa obniżeniu po starzeniu solanką. Natomiast, wraz z wydłużaniem okresu starzenia powłok tym medium obserwowano progresywne zmniejszanie się wytrzymałości połączenia adhezyjnego warstwy kleju z powierzchnią powłoki epoksydowej. Po starzeniu w okresie 1680 h wytrzymałość połączenia adhezyjnego warstwy kleju z powierzchnią powłoki epoksydowej uległa zmniejszeniu o 36% (rozdz. 7.1).

Badania adhezji powłok epoksydowych z zastosowaniem siatki nacięć również wykazały, że starzenie solanką nie miało wpływu na pogorszenie adhezji powłok epoksydowych w całym okresie ich starzenia. Zaobserwowano, że krawędzie siatki nacięć były gładkie oraz w żadnym z kwadratów siatki nie wystąpiły odpryski powłok, nawet po starzeniu solanką w okresie 1680 h (rozdz. 7.2).

Wysoka trwałość połączeń adhezyjnych epoksydowej powłoki podkładowej z powierzchnią stalowego podłoża uwarunkowana była jej szczelnością, niepogarszającą się pod wpływem oddziaływania solanki.

Powłoki ochronne elementów podwozia samochodowego podczas normalnej eksploatacji ulegają zarysowaniu (w wyniku kontaktu z różnego typu przedmiotami), dlatego należało sprawdzić odporność badanych powłok epoksydowych na zarysowanie. Otrzymane wyniki badań powłok epoksydowych starzonych solanką wykazały istotny wpływ długości okresu starzenia na ich odporność na zarysowanie. W przypadku powłoki niestarzonej zarysowanie powierzchni powłoki zaobserwowano dla maksymalnego obciążenia ryłca, które wynosiło 2000 g. Natomiast w przypadku powłoki starzonej w okresie 1680 h, zarysowanie powierzchni powłoki zaobserwowano przy obciążeniu ryłca wynoszącym 1800 g. Odporność na zarysowanie powłok epoksydowych, po maksymalnym okresie ich starzenia solanką, uległa zatem obniżeniu o 10% (rozdz. 8.1).

Podczas eksploatacji powłoki ochronne elementów podwozia samochodowego narażone są na uderzenie w ich powierzchnię cząstek erozyjnych w postaci: kamieni, grudek ziemi, żwiru, piasku. Dlatego przedmiotem badań wykonanych w ramach niniejszej dysertacji była odporność powłok na uderzenie w ich powierzchnię obciążnika o masie 1 kg, spadającego z wybranej wysokości (H). W wyniku przeprowadzonych badań powłok epoksydowych starzonych solanką zaobserwowano w wyniku uderzenia rozwój pęknięć powłoki, których liczba rosła wraz z wydłużeniem okresu ich starzenia. Ponadto, stwierdzono występowanie delaminacji powłoki nawierzchniowej, zwłaszcza po maksymalnym okresie jej starzenia solanką (rozdz. 8.2). Uszkodzenie powłoki epoksydowej niestarzonej nastąpiło przy swobodnym spadaniu ciężarka z wysokości $H=32$ cm. Natomiast w przypadku powłoki epoksydowej starzonej solanką w okresie 1680 h, uszkodzenie jej wystąpiło, gdy wysokość była mniejsza i wynosiła 20 cm. Odporność na uderzenie w tym przypadku uległa obniżeniu o 36% (rozdz. 8.2).

Starzenie solanką powłok epoksydowych powodowało (w miarę upływu czasu ich starzenia) progresywne zmniejszanie wartości kąta zwilżania (θ_c) wodą ich powierzchni, który uległ zmniejszeniu o ponad 10%. Otrzymane wyniki świadczą o zwiększeniu hydrofilowości powłok epoksydowych. Penetracja powłoki mediami agresywnymi (np. solanką) i jej migracja do podłoża może doprowadzić do rozwoju korozji podpowłokowej, w następstwie której powłoka utraci adhezję do stalowego podłoża. Przestaje wówczas spełniać względem niego swoją funkcję ochronną (barierową) (rozdz. 6).

W badaniach tych zaobserwowano również ponad 3-krotne zwiększenie wartości składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej, w przypadku starzenia powłoki epoksydowej w okresie 1680 h. Z dużym prawdopodobieństwem należy stwierdzić, że miały na to wpływ istotne zmiany w strukturze chemicznej nawierzchniowej powłoki epoksydowej pod wpływem starzenia solanką (rozdz. 6).

Reasumując, oddziaływanie solanki na powłoki epoksydowe spowodowało pogorszenie ich właściwości eksploatacyjnych, udokumentowane niekorzystnymi zmianami ich właściwości fizykochemicznych. Na przykład, na skutek nasiąkania powłok solanką ich grubość uległa zwiększeniu. W wyniku wykruszania fragmentów powłok z ich powierzchni znacznie wzrosły parametry chropowatości powierzchni: R_a , R_z , R_{max} . Natomiast zatarzenie powierzchni powłok, przede wszystkim w następstwie utleniania tworzywa powłokotwórczego, przyczyniło się do obniżenia ich twardości oraz odporności na zarysowanie i uderzenie. Wzrosła również ich zwilżalność solanką, warunkująca nasiąkliwość, co skutkowało wzrostem grubości oraz masy starzonych solanką powłok epoksydowych.

Ponadto, badania wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego udokumentowały występowanie destrukcji powierzchni powłoki nawierzchniowej w postaci: kraterów, rzadzisz, mikropęknięć (w tym pęknięć srebrzystych) oraz wykruszeń fragmentów powłok. Powyższe objawy destrukcji powłoki nawierzchniowej doprowadziły zatem do pogorszenia jakości eksploatacyjnej całego, badanego w ramach niniejszej pracy, systemu powłokowego.

10. Wnioski

WNIOSKI POZNAWCZE

1. Główny cel pracy oraz cele cząstkowe zostały osiągnięte w wyniku zaplanowanych i wykonanych w ramach niniejszej pracy badań, które umożliwiły dokonanie oceny wpływu 25% wodnego roztworu chlorku sodu (tzw. solanki) na właściwości eksploatacyjne analizowanych systemów powłok epoksydowych.
2. Oddziaływanie solanki spowodowało pogorszenie właściwości eksploatacyjnych badanych systemów powłok epoksydowych w wyniku zmiany ich właściwości fizykochemicznych, takich jak: grubość, twardość, chropowatość powierzchni, nasiąkliwość (masa), odporność cieplna oraz odporność na zarysowanie i uderzenie. Ponadto jakość ich powierzchni uległa obniżeniu na skutek destrukcji powłoki nawierzchniowej w postaci: kraterów, rzadzizn, mikropęknięć (w tym pęknięć srebrzystych) oraz wykruszeń fragmentów materiału.
3. Przyczyną pogorszenia właściwości eksploatacyjnych systemów powłok epoksydowych były zmiany w strukturze chemicznej epoksydowego tworzywa powłokotwórczego, spowodowane procesami starzeniowymi. Udokumentowały to wyniki badań spektroskopowych w podczerwieni FTIR. Stwierdzono na ich podstawie rozwój procesów utleniania epoksydowego tworzywa powłokotwórczego, ponieważ zauważono zwiększenie intensywności pasma grup karbonylowych oraz grup hydroksylowych. Utlenianie powłok potwierdziły również badania wykonane z zastosowaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC oraz badania rentgenograficzne.
4. Ujawniono zmniejszenie twardości utlenionej warstwy nawierzchniowej systemów powłok epoksydowych, co wpłynęło na obniżenie ich odporności na oddziaływanie czynników mechanicznych, w tym na (badaną w pracy) odporność na zarysowanie oraz uderzenie. Ponadto, utlenione warstwy nawierzchniowe wykazały zwiększoną kruchość tworzywa epoksydowego, prawdopodobnie na skutek utraty kohezji jego makrocząsteczek. Stwierdzono również wykruszanie pigmentów i napełniaczy, które utraciły adhezję do tworzywa powłokotwórczego. Było to przyczyną znacznego wzrostu chropowatości powierzchni, ocenianej za pomocą parametrów: Ra, Rz, Rmax.
5. Wykazano również zwiększenie podatności powłok na powstawanie mikroporów, ponieważ wzrosła zawartość grup CH_2 oraz CH_3 (ustalonych podczas badań FTIR),

- dokumentujących pękanie wiązań chemicznych. Nasiąkanie tworzących się mikroporów solanką spowodowało w rezultacie zwiększenie grubości oraz masy powłok.
6. Wzrost podatności powłok na nasiąkanie solanką udokumentowały również badania kąta ich zwilżania mediami modelowymi (wodą lub dijdometanem). Stwierdzono, że im dłuższy był okres starzenia powłok, tym kąt zwilżania był mniejszy i tym samym był większy obszar kontaktu cieczy modelowej z powierzchnią powłoki, co wywoływało progresywne zwiększanie nasiąkliwości powłok tym medium.
 7. Zwiększenie porowatości materiału powłokowego osłabiło jego strukturę fizyczną, przyczyniając się do obniżenia odporności starzonych solanką powłok na uderzenie. Obserwowano również (podczas badań DSC) obniżenie temperatury początku rozkładu materiału powłok, co dokumentuje zmniejszenie ich odporności cieplnej na skutek starzenia.
 8. Powłoki podkładowe, zawierające w swym składzie napełniacz cynkowy, wykazały wysoką szczelność, ponieważ starzenie ich solanką nie miało wpływu na obniżenie wytrzymałości połączenia adhezyjnego między powłoką a podłożem stalowym, ocenianej metodą odrywową oraz na podstawie stanu powierzchni siatki nacięć, wykonanej na powłoce nożem krążkowym.
 9. W wyniku oddziaływania solanki uległa znacznemu pogorszeniu jakość powierzchni systemów powłokowych, bowiem badania wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego udokumentowały występowanie destrukcji powierzchni powłoki nawierzchniowej w postaci: kraterów, rzadzisz, mikropęknięć (w tym pęknięć srebrzystych) oraz wykruszeń składników materiału powłok z ich warstw powierzchniowych.

WNIOSKI UTYLITARNE

1. Stworzona metodyka badań powłok epoksydowych, poddanych oddziaływaniu solanki, ma znamiona metodyki uniwersalnej i może być stosowana w ocenie właściwości eksploatacyjnych różnego typu powłok polimerowych pod wpływem wybranego medium agresywnego.
2. Otrzymane wyniki badań właściwości eksploatacyjnych powłok epoksydowych mogą posłużyć do udoskonalenia ich receptury, celem zwiększenia odporności powłok na oddziaływanie solanki.

3. Uzyskane wyniki badań rozszerzają zbiór informacji o procesach i skutkach degradacji epoksydowego tworzywa powłokotwórczego oraz o destrukcji systemów powłok epoksydowych starzonych solanką.

11. Bibliografia

1. Alrashed M. M., Jana S., Soucek M. D.: Corrosion performance of polyurethane hybrid. *Progress in Organic Coatings* 2019, Vol. 130, p. 235÷243.
2. Amrollahi S., Mohseni M., Ramezanzadeh B.: Fabrication of a low surface energy acrylic/melamine clearcoat with enhanced weathering and biological resistances: Investigation of the role of organic UV absorber and nanosilica particles. *Progress in Organic Coatings* 2017, Vol. 105, p. 132÷142.
3. Bai W. Ma Y., Meng M., Ying Li Y.: The influence of graphene on the cathodic protection performance of zinc-rich epoxy coatings. *Progress in Organic Coatings* 2021, Vol. 161, Article 106456.
4. Barletta M., Gisario A., Trovalusci F., Vesco S.: Visual appearance and scratch resistance of high performance thermoset and thermoplastic powder coatings. *Progress in Organic Coatings* 2013, vol. 76, p. 244÷256.
5. Bauer F., et al.: UV curing and matting of acrylate coatings reinforced by nano-silica and microcorundum particles. *Progress in Organic Coatings* 2007, Vol. 60, p. 121÷126.
6. Bauer F., et al.: UV curing and matting of acrylate nanocomposite coatings by 172 nm excimer irradiation. *Progress in Organic Coatings* 2009, Vol. 64 (4), p. 474÷481.
7. Bauer F., Decker U., Naumov S., Riedel C.: Photoinitiator-free UV curing and matting of acrylatebased nanocomposite coatings: Part 3. *Progress in Organic Coatings* 2014, Vol. 77 (6), p. 1085÷1094.
8. Bico J., Tordeux C., Quéré D.: Rough wetting. *Europhysics Letters* 2001, Vol. 55, s. 214÷220.
9. Brojer Z., Hertz Z., Penczek P.: *Żywnice epoksydowe*. WNT, Warszawa 1972
10. Chen G., Wei M., Chen J., Huang J., Dufresne A., Chang R.: Simultaneous reinforcing and toughening. New nanocomposites of waterborne polyurethane filled with low loading level of starch nanocrystals. *Polymer* 2008; Vol. 49, p. 1860÷1870.
11. Chen L., Yu Z., Yin D., Cao K., Xie C., Zhu L., Jiang Y.: Preparation and anticorrosion properties of GO-Ce-MOF nanocomposite coatings. *Applied Polymer* 2022, Vol. 139 (5), Article 51571.
12. Chen S., Wang X., Zhu G., Lu Z., Zhang Y., Zhao X., Hou B.: Developing multi-wall carbon nanotubes/Fusion-bonded epoxy powder nanocomposite coatings with

- superior anti-corrosion and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2021, vol. 628, Article 127309.
13. Cogulet A, Blanchet P.: Evaluation of the Impacts of Four Weathering Methods on Two Acrylic Paints: Showcasing Distinctions and Particularities. *Coatings* 2019, Vol. 9 (2), p. 121÷134.
 14. Cygański A.: *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*. WNT, Warszawa, 1997.
 15. Dagdag O. , El Harfi A., Safi Z., Guo L., Kaya S., Verma Ch., Ebenso E.E., Wazzan N., Quraishi M.A., El Bachiri A., El Gouri M.: Cyclotriphosphazene based dendrimeric epoxy resin as an anti-corrosive material for copper in 3% NaCl: Experimental and computational demonstrations. *Journal of Molecular Liquids* 2020, vol. 308, Article 113020.
 16. Dagdag O., Hsissou R. , El Harfi A., Safi Z. , Berisha A., Verma Ch., Ebenso E. E, Quraishi M.A., Wazzan N., Jodeh S., El Gouri M.: Epoxy resins and their zinc composites as novel anti-corrosive materials for copper in 3% sodium chloride solution: Experimental and computational studies. *Journal of Molecular Liquids* 2020, Article 113757.
 17. Daneshifar M. H.; S.A. Sajjadi, S. M. Zebarjad, M. Mohammadtaher, M. Abbasi, K. Mossaddegh: The effects of fillers on properties of automotive nanocomposite clear coats: Type, content and surface functionalization. *Progress in Organic Coatings* 2019, Vol. 134, p. 33–39.
 18. Das S., Pandey P., Mohanty S., Nayak S.: Effect of nanosilica on the physicochemical, morphological and curing characteristics of transesterified castor oil based polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings* 2016, Vol. 97, p. 233÷243.
 19. Decker C., Biry S.: Light stabilization of polymers by radiation-cured acrylic coatings. *Progress in Organic Coatings* 1996, Vol. 29, p. 81÷87.
 20. Deflorian F., Fedel M., Dirè S., V. Tagliazucca V.: Study of the effect of organically functionalized silica nanoparticles on the properties of UV curable acrylic coatings. *Progress in Organic Coating* 2011, Vol. 72, p. 44÷51.
 21. Dickie R.A.: Paint adhesion, corrosion protection and interfacial chemistr. *Progress in Organic Coatings* 1994, Vol. 25, p. 3÷22.

22. Dwinanda R. P., Haryoko L. A.F., Kurnia J. C.: The effect of epoxy and non-epoxy coating treatment on the corrosion of low carbon steel in sodium chloride solutions. *Materials Today: Proceedings* 2021, vol. 46, p. 1699÷1704.
23. Fedorov A.V., Tijum R., Vellinga W.-P., Hosson J.Th.M.: Degradation and recovery of adhesion properties of deformed metal–polymer interfaces studied by laser induced delamination. *Progress in Organic Coatings* 2007, Vol. 58, p. 180÷186.
24. Fernandez - Alvarez M., Velasco F., Bautista A.: Epoxy powder coatings hot mixed with nanoparticles to improve their abrasive wear. *Wear* 2020, Article 203211.
25. Fernandez-Alvarez M. , Velasco F., Bautista A.: Performance of ultraviolet exposed epoxy powder coatings functionalized with silica by hot mixing. *Jurnal of Materials Research and Technology* 2021, vol. 10, p. 1042÷1057.
26. Fu S.-Y., Feng X.-Q., Lauke B., Mai Y.-W.: Effects of particle size, particle matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties, *Composites* 2008, Part B Vol. 39, p. 933÷961.
27. Fufa S. M., Jelle B. P., Hovde P., J. : Weathering performance of spruce coated with water based acrylic paint modified with TiO₂ and clay nanoparticles, *Progress in Organic Coatings* 2013, Vol. 76, p. 1543÷1548.
28. Gao J., Li Ch., Lv Z., Wang R., Wu D., Li X.: Correlation between the surface aging of acrylic polyurethane coatings and environmental factors, *Progress in Organic Coatings* 2019, Vol. 132, p. 362÷369.
29. Gillatt J. : Bacterial and fungal spoilage of waterborne formulations, *Journal of the Oil and Colour Chemists Association. Surface Coatings International (GBR)* 1992, Vol. 10, p. 387÷392.
30. Golru S. S., et al.: Studying the influence of nano-Al₂O₃ particles on the corrosion performance and hydrolytic degradation resistance of an epoxy/polyamide coating on AA-1050, *Progress in Organic Coatings* 2014, Vol. 77, p. 1391÷1399.
31. Goyal M., Kumar S., Bahadur I., Verma C., Ebenso E. E., Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: a review. *Journal of Molecular Liquids* 2018, vol. 256, p. 565÷573.
32. Gu H., at al.: Investigation on contact angle measurement methods and wettability transition of porous surfaces, 2016, Vol. 292, p. 72÷77.
33. Hsissou R., Benhiba F., Echih S., Benzidia B., Cherrouf S., Haldhar R., Alvi P. A., Kaya S., Serdaroglu G., Zarrouk A.: Performance of curing epoxy resin as potential

- anticorrosive coating for carbon steel in 3.5% NaCl medium: Combining experimental and computational approaches. *Chemical Physics Letters* 2021, vol. 783, Article 139081.
34. Hsissou R.: Review on epoxy polymers and its composites as a potential anticorrosive coatings for carbon steel in 3.5% NaCl solution: Computational approaches. *Journal of Molecular Liquids* 2021, vol. 336, Article 116307.
 35. Hutchings I.M.: Wear-resistant materials: into the next century. *Materials Science and Engineering* 1994, Vol. 184, p. 185÷195.
 36. Irigoyen M., Aragon E., Perrin F., X., Vernet J. L.: Effect of on electrochemical behavior of an anticorrosion paint, *Progress in Organic Coatings* 2007, Vol. 59 (3), p. 259÷264.
 37. Kalita D.J., Tarnavchyk I., Chisholm B.J., Webster D.C.: Novel bio-based epoxy resins from eugenol as an alternative to BPA epoxy and high throughput screening of the cured coatings. *Polymer* 2021 Vol. 233: 124191.
 38. Karasu K., Aydin M., Kaya M. A., Balta D. K., Arsu N.: Determination of photoinitiated polymerization of multifunctional acrylates with acetic acid derivatives of thioxanthone by RT-FTIR, *Progress in Organic Coatings* 2009, Vol. 64 (1), p. 1÷4.
 39. Kazicyna L.A., Kuptelska N.B.: *Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych*. PWN, Warszawa, 1976.
 40. Khun N.W., Rincon Troconis B.C., Frankel G.S.: Effects of carbon nanotube content on adhesion strength and wear and corrosion resistance of epoxy composite coatings on AA2024-T3. *Progress in Organic Coatings* 2011, Vol. 74, p. 192÷203.
 41. Kirsch S., Pfau A., Frechen T., Schrif W., Pfohler P., Francke D.: Scrub resistance of highly pigmented paints. A study on abrasion mechanisms of different scrub techniques, *Progress in Organic Coatings* 2001, Vol. 43, p. 99÷110.
 42. Knowles T.: The new toolbox. *Nanotechnology in paints and coatings: European Coatings Journal* 2006, Vol. 3, p.16÷18.
 43. Koch G., Varney J., Thompson N., Moghisii O., Gould M., Payer J.: *International Measures of Prevention, Application and Economics of Corrosion Technologies Study*. NACE International IMPACT 2016.
 44. Koochaki M.S., Neisiany R.E., Khorasani S.N., Ashrafi A., Trasatti S.P., Magni M.: The influence of the healing agent characteristics on the healing performance of

- epoxy coatings: Assessment of the repair process by EIS technique. Progress in Organic Coatings 2021, Vol. 159, Article 106431.
45. Kotlík P., Doubravová K., Horálek J., Kubáč L., Akрма J.: Acrylic copolymer coatings for protection against UV rays, Journal of Cultural Heritage 2014, Vol. 15, p. 44÷48.
 46. Kotnarowska D., Rodzaje procesów zużywania powłok polimerowych, Monografia Nr 60, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2003, 212 s,
 47. Kotnarowska D., Sirak M.: Wpływ oddziaływania solanki na właściwości ochronne powłok renowacyjnych. Ochrona przed Korozją' 2019, Vol. 62, nr 1, s.11-18.
 48. Kotnarowska D.: Erozja powłok polimerowych, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2009, 144 s.
 49. Kotnarowska D.: Analysis of polyurethane top-coat destruction on erosion kinetics of polyurethane-epoxy coating system. Maintenance and Reliability2019, Vol. 21 (1): 103÷114.
 50. Kotnarowska D.: Destruction of Epoxy Coatings under the Influence of Sodium Chloride Water Solutions. Solid State Phenomena 2015, Vol. 220: 609÷614.
 51. Kotnarowska D.: Destrukcja powłok polimerowych pod wpływem czynników eksploatacyjnych. Radom 2013, Wydawnictwo UTH w Radomiu.
 52. Kotnarowska D.: Effect of nanofillers on wear resistance of polymer coatings”. Solid State Phenomena 2009, Vol. 144: 285-290. (Pt. B of Diffusion and Defect Data - Solid State Data).
 53. Kotnarowska D.: Epoxy coating destruction as a result of sulphuric acid aqueous solution action. Progress in Organic Coatings 2010, Vol. 67: 324÷328.
 54. Kotnarowska D.: Examination of dynamic of polymeric coatings erosive wear process”. Materials Science 2006, Vol. 12 (2): 138÷143.
 55. Kotnarowska D.: Impact of operating environment on the protective and decorative properties of epoxy coatings”. Ochrona przed Korozją 2013, Nr 9: 372÷383.
 56. Kotnarowska D.: Influence of ultraviolet radiation and aggressive media on epoxy coating degradation”. Progress in Organic Coatings 1999, Vol. 37: 149÷159.
 57. Kotnarowska D.: Influence of Ultraviolet Radiation on Erosive Resistance of Modified Epoxy Coatings. Solid State Phenomena 2006, Vol. 113: 585÷588.
 58. Kotnarowska D.: Kinetics of wear of epoxide coating modified with glass microspheres and exposed to the impact of alundum particles. Progress in Organic Coatings 1997, Vol. 31: 325÷330

59. Kotnarowska D.: Wpływ czynników otoczenia na własności eksploatacyjne powłok epoksydowych urządzeń technicznych”. Radom 1999, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej.
60. Kozhukharov S., Kozhukharov V., Wittmar M., Schem M., Aslan M., Caparrotti H., Veith M.: Protective abilities of nanocomposite coatings containing Al₂O₃ nanoparticles loaded by CeCl₃. *Progress in Organic Coatings* 2011, Vol. 71: 198÷205.
61. Król P., Król B.: Badania nad syntezą małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej. *Polimery*, 3, 2002, 184-191.
62. Kumar R., Kim H., Singh G.: Experimental and theoretical investigations of a newly synthesized azomethine compound as inhibitor for mild steel corrosion in aggressive media: a comprehensive study. *Journal of Molecular Liquids* 2018, vol. 259, p. 199÷208.
63. Latthe S. S., et al.: Self – cleaning superhydrophobic coatings: Potential industrial applications. *Progress in Organic Coatings* 2019, Vol. 128, p. 52÷58.
64. Le T. T., Nguyen T. V., Nguyen T. A., Thanh T., Nguyeu H.: Thermal, mechanical and antibacterial properties of water-based acrylic Polymer/SiO₂-Ag nanocomposite coating. *Materials Chemistry and Physics* 2019, Vol. 232, p. 362÷366.
65. Leder G., Ladwig T., Valter V., Frahn S., Meyer J.: New effects of fumed silica in modern coatings. *Progress in Organic Coatings* 2002, Vol. 45, p. 139÷144.
66. Levy A.V.: Erosion and erosion-corrosion of metals. *Corrosion* 1995, Vol. 51 (11), p. 872÷883.
67. Lin B., Zhou S.: Poly(ethylene glycol)-grafted silica nanoparticles for highly hydrophilic acrylic-based polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings* 2017, Vol. 106: p. 145÷154.
68. Little B.J., Lee J.S.: *Microbiologically influenced corrosion*. Wiley-Interscience, New York 2007.
69. Lü N., Lü X., Jin X., Lü C.: Preparation and characterization of UV-curable ZnO/polymer nanocomposite films. *Polymer International* 2006, Vol. 56: 138÷143.
70. Maganty S., et al.: Enhanced mechanical properties of polyurethane composite coatings through nanosilica addition. *Progress in Organic Coatings* 2016, Vol. 90, p. 243÷251
71. Malaki M., Hashemzadeh Y., Karevan M.: Effect of nano-silica on the mechanical properties of acrylic polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings* 2016, Vol. 101, p. 477÷485.

72. Matin E., Attar M. M., Ramezanzadeh B.: Investigation of corrosion protection properties of an epoxy nanocomposite loaded with polysiloxane surface modified nanosilica particles on the steel substrate. *Progress in Organic Coatings* 2015, Vol. 78, p. 395÷403.
73. Montemor M.F.: Functional and smart coatings for corrosion protection: A review. *Surface and Coatings Technology* 2014, Vol. 258, p. 17÷37.
74. Murmu M., Saha Kr. S, Murmu N. Ch., Banerjee P.: Amine cured double Schiff base epoxy as efficient anticorrosive coating materials for protection of mild steel in 3.5% NaCl medium. *Journal of Molecular Liquids* 2019, vol. 278, p. 521÷535.
75. Narisava I.: Resistance of polymer materials. Ed. Chemistry, Moscow 1987 (in Russian).
76. Negel O., Funke W.: Internal stress and wet adhesion of organic coating. *Progress in Organic Coatings* 1996, Vol. 28, p. 285÷289.
77. Nguyen T., Bentz D., Byrd E.: A study of water at the organic coating/substrate interface. *Journal of Coatings Technology* 1994, Vol. 66, No. 834, p. 39÷50.
78. Nguyen T., Hubbard J.B., Pommersheim, J.M.: Unified model for the degradation of organic coatings on steel in a neutral electrolyte. *Journal of Coatings Technology* 1996, Vol. 68, No. 855, p. 45÷56.
79. Nguyen T.J. Martin, Byrd E., Embree N.: Relating laboratory and outdoor exposure of coatings: II. Effects of relative humidity on photo degradation and the apparent quantum yield of acrylic-melamine coatings. *Journal of Coatings Technology* 2002, Vol. 74, p. 65÷80.
80. Nguyen T.N. L., et al.: Antimicrobial activity of acrylic polyurethane/Fe₃O₄-Ag nanocomposite coating. *Progress in Organic Coatings* 2019, Vol. 132, p. 15÷2.
81. Nguyen T.V.: Stability of acrylic polyurethane coatings under accelerated aging tests and natural outdoor exposure: The critical role of the used photo-stabilizers. *Progress in Organic Coatings* 2018, Vol. 124, p. 137÷146.
82. Nguyen-Tri P., Nguyen T. H., C. Plamondon C.O. at al.: Recent progress in the preparation, properties and applications of superhydrophobic nano-based coatings and surfaces: A review. *Progress in Organic Coatings* 2019, Vol. 132, p. 235÷263.
83. Perera D. Y.: Physical ageing of organic coatings. *Progress in Organic Coatings* 2003, Vol. 47 (1), p. 61÷76.

84. Pickett J.E., Sargent J. R.: Sample Temperatures during Outdoor and Laboratory Weathering Exposures. *Polymer Degradation and Stability* 2009, Vol. 94 (2): 189 ÷195.
85. Pilotek S., Tabellion F.: Nanoparticles in coatings. Tailoring properties to applications. *European Coatings Journal* 2005, Vol. 4, p. 170÷177.
86. Pommersheim, J.M., Nguyen T., Zhang Z., Hubbard J.B.: Degradation of organic coatings on steel. *Progress in Organic Coatings* 1994, Vol. 25, p. 23÷41. .
87. Prak L., Sumranwanich T., Tangtermsirikul S., Experimental investigation on the degradation of coating on concrete surfaces exposed to accelerated and natural UV in chloride environment, *Journal of Adhesion Science* 2022, Published online: 22 Jan 2022.
88. Pulikkalparambil H., Parameswaranpillai J., Siengchin S., Pionteck J.: UV light triggered self-healing of green epoxy coatings. *Construction and Building Materials* 2021 Vol. 305, Article 124725.
89. Rajesh J.J., Bijwe J., Tewari U.S., Venkataraman B.: Erosive wear behavior of various polyamides. *Wear* 2001, Vol. 249, p. 702÷714.
90. Report prepared by AMPP (Association for Materials Protection and Performance). *IMPACT CANADA* 2021.
91. Report: Epoxy Surface Coatings Market Size, Industry Analysis Report, Regional Outlook, Application Development, Price Trend, Competitive Market Share & Forecast. *Global Market Insights* 2022 – 2028.
92. Report: Europe Anti-corrosion Coatings Market By Method (Solvent-based, Powder, Water-based, Others), By Product (Acrylic, Epoxy, Polyurethane, Alkyd, Chlorinated Rubber, Zinc, Others), By End-user (Shipbuilding, Oil & Gas, Infrastructure, Energy, Industrial markets (Tanks, Pipes, etc), Transport, Others), Research Report, Country Outlook, Price Trends, Growth Prospects, Competitive Industry Share & Forecasts, 2021 – 2027. *Graphical Research* 2021
93. Report: Global Powder Coatings Market Outlook Report 2021-2026: Focus on Thermoset Resin, Epoxy, Epoxy Polyester, Polyester, Polyurethane, Thermoplastic Resin. *Research And Markets* 2021
94. Report: Powder Coatings Market Size, Share and Industry Analysis Report by Resin (Thermoplastic, Thermoset, Fusion Bonded Epoxy), Application (Architectural, Jobbers, Agriculture & Construction Equipment, Pipeline, Oil & Gas, Appliances, General Metal [Outdoor Furniture & Playground Equipment], Automotive &

- Transportation Components [Wheels]) and Substrate (Metallic, Non-Metallic), Regional Outlook, Growth Potential, Competitive Market Share & Forecast, 2019 – 2025, Global Market Insights 2019.
95. Rigby S. P., Fletcher R. S., Riley S. N.: Characterisation of porous solids using integrated nitrogen sorption and mercury porosimetry. *Chemical Engineering Science* 2004, Vol. 59 p. 41÷51.
 96. Romo-Urbe A., Arcos-Casarrubias J. A., Hernandez-Vargas M. L. et al.: Acrylate hybrid nanocomposite coatings based on SiO₂ nanoparticles by in-situ batch emulsion polymerization. *Progress in Organic Coatings* 2016, Vol. 97, p. 288÷300.
 97. Salgado C., et al.: Photo-crosslinkable polyurethanes reinforced with coumarin modified silica nanoparticles for photo-responsive coatings. *Progress in Organic Coatings* 2018, Vol. 123, p. 63÷74.
 98. Salgado C., et al.: Silica-nanocomposites of photo-crosslinkable poly(urethane)s based on poly(ϵ -caprolactone) and coumarin. *European Polymer Journal* 2017, Vol. 93, p. 21÷32.
 99. Scalarone D, Tata J, Caldera F, Lazzari M, Chiantore O.: Porous and worm-like titanium dioxide nanostructures from PS-b-PEO block copolymer micellar solutions. *Materials Chemistry and Physics* 2011, Vol. 128, p. 166÷171.
 100. Selvakumar N., Barshilia H.C., Rajam K. S.: Effect of substrate roughness on the apparent surface free energy of sputter deposited superhydrophobic polytetrafluoroethylene coatings: A comparison of experimental data with different theoretical models. *Journal of Applied Physics* 2010, Vol. 108, s. 1÷10.
 101. Silverstein R., Bassler G.C.: *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*. PWN, Warszawa, 1970.
 102. Slot H. M., Gelinck E. R. M., Rentrop C., van der Heide E.: Leading edge erosion of coated wind turbine blades: Review of coating life model. *Renewable Energy* 2015, Vol. 80, p. 837÷848.
 103. Smith A. L.: *Applied infrared spectroscopy*. John Wiley & Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto, 1079.
 104. Song S., Yan H., Cai M., Huang Y., Fan X., Zhu M.: Multilayer structural epoxy composite coating towards long-term corrosion/wear protection. *Carbon* 2021, Vol. 183, p. 42÷52.

105. Spadafora S.J., Leidheiser H.: Water disbondment characterization of polymer coating/metal substrate systems. *Journal of the Oil and Colour Chemists Association, Surface Coatings International (GBR)* 1988, Vol. 71, No. 9, p. 276÷285.
106. Trezona R.I., Hutchings I.M.: Resistance of paint coatings to multiple solid particle impact: effect of coating thickness and substrate material. *Progress in Organic Coatings* 2001, Vol. 41, p. 85÷92.
107. Unsworth J., Li Y.: Thermal degradation of epoxy/silica composites monitored via dynamic mechanical thermal analysis. *Journal of Applied Polymer Science* 1992, Vol. 46, p. 1375÷1379.
108. Vayeda R., Wang J.: Adhesion of coatings to sheet metal under plastic deformation. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 2007, Vol. 27, p. 480÷492.
109. Wahby M.H., Atta A. M. Moustafa Y. M., Ezzat A. O., Hashem A. I.: Curing of Functionalized Superhydrophobic Inorganic/Epoxy Nanocomposite and Application as Coatings for Steel. *Coatings* 2021, Vol. 11(1), p. 83÷111.
110. Wang Y., Lim S., Luo J.L., Xu Z.H.: Tribological and corrosion behaviors of Al₂O₃/polymer nanocomposite coatings. *Wear* 2006, Vol. 260, p. 976÷983.
111. Wenzel R. N.: Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, Vol. 28, p. 988÷994.
112. Wicks Z.W., Jones F. N., Pappas S. P.: *Organic coatings: science and technology*. Wiley – Interscience, New York 2004 r.
113. Wojciechowski K., Zukowska G., Z. Korczagin I, Malanowski P.: Effect of TiO₂ on UV stability of polymeric binder films used in waterborne facade paints. *Progress in Organic Coatings* 2015, Vol. 85, p. 123÷130.
114. Wu, S.: *Polymer Interface and Adhesion*. Marcel Dekker, New York, 1982.
115. Xu Y. F., Sun De' An: A fractal model of soil pores and its application to determination of water permeability. *Physica A* 2002, Vol. 316, p. 56÷64.
116. Yana H., Lia W., Lia H., Fana X., Zhu M.: Ti₃C₂ MXene nanosheets toward high-performance corrosion inhibitor for epoxy coating. *Progress in Organic Coatings* 2019, vol.135, p. 156÷167.
117. Yew M. C., Sulong N. H. R., Yew M. K., Amalina M. A.: The formulation and study of the thermal stability and mechanical properties of an acrylic coating using chicken eggshell as a novel biofiller. *Progress in Organic Coatings* 2013, Vol. 76, p. 1549÷1555.

118. Yue Q., Wu L., Lv J., Wang A., Ding R., Wang Y.: Study on anti-corrosion performance and mechanism of epoxy coatings based on basalt flake loaded aniline trimer. *Colloid and Interface Science Communications* 2021, Vol. 45, Article 100505.
119. Yusoh Y., Jin J., Song M.: Subsurface mechanical properties of polyurethane/organoclay nanocomposite thin films studied by nanoindentation. *Progress in Organic Coatings* 2010, Vol. 67, p. 220÷224.
120. Zahavi J., Schmitt G.F.: Solid particle erosion of reinforced composite materials. *Wear* 1981, Vol. 71, p. 179÷190.
121. Zarządzenie nr. 31 Generalnego Dyrektora Dróg Krajowych i Autostrad z dnia 5 września 2017r. w sprawie wprowadzenia „Wytycznych zimowego utrzymania dróg”.
122. Zeino A., Abdulazeez I., Khaled M., Jawich M.W., Obot I.B.: Mechanistic study of polyaspartic acid (PASP) as eco-friendly corrosion inhibitor on mild steel in 3% NaCl aerated solution. *Journal of Molecular Liquids* 2018, vol. 250, p. 50÷62.
123. Zhang W., Li L., Yao S., Zheng G.: Corrosion protection properties of lacquer coatings on steel modified by carbon black nanoparticles in NaCl solution. *Corrosion Science* 2007, Vol. 49, p. 654÷661.
124. Zieliński W., Rajcy A. (red.): *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*. WNT, Warszawa, 1995.
125. Zubielewicz M., Królikowska A.: The influence of ageing of epoxy coatings on adhesion of polyurethane topcoats and protective properties of coating systems. *Progress in Organic Coatings* 2009, Vol. 66, p. 129÷136.
126. Zubielewicz M.: Wpływ nanocząstek SiO₂ na właściwości lakierów i powłok lakierowych. *Ochrona przed Korozją* 2008, Nr 51 (12), s. 462÷464.
127. Zyska B., Żakowska Z.: *Mikrobiologia materiałów*. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2005.
128. Żenkiewicz M.: *Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych*. WNT, Warszawa 2000.
129. Żenkiewicz M.: Analiza głównych metod badania swobodnej energii powierzchniowej materiałów polimerowych. *Polimery* 2007, Vol. 52 (10), p. 760÷767.

Wykaz zastosowanych w pracy norm

130. PN-EN 10025-1:2007 Wyroby walcowane na gorąco ze stali konstrukcyjnych. Część 1: Ogólne warunki techniczne dostawy (rozdz. 3.1).
131. PN-EN ISO 8501-1:2008 Przygotowanie podłoży stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów. Wzrokowa ocena czystości powierzchni. Część 1: Stopnie skorodowania i stopnie przygotowania niepokrytych podłoży stalowych oraz podłoży stalowych po całkowitym usunięciu wcześniej nałożonych powłok (rozdz. 3.1).
132. PN-EN ISO 2812-1:2018-01 - wersja angielska Farby i lakiery – Oznaczenie odporności na ciecze – Część 1: Zanurzanie w cieczach innych niż woda (rozdz. 3.1).
133. PN-EN ISO 2808:2020-01 Farby i lakiery – Oznaczenie grubości powłoki (rozdz. 4.1).
134. PN-M-04251:1987 Struktura geometryczna powierzchni. Chropowatość powierzchni. Wartości liczbowe parametrów (rozdz. 4.2).
135. PN-EN ISO 2813:2014-11 Farby i lakiery – Oznaczenie wartości połysku pod kątem 20 stopni, 60 stopni i 85 stopni (rozdz. 4.3).
136. PN-EN ISO 2815:2004 Farby i lakiery – Próba wciskania według Buchholza (rozdz. 4.4).
137. PN-EN ISO 15184:2020-07 Farby i lakiery – Oznaczenie twardości powłoki metodą ołówkową (rozdz. 4.4).
138. PN-EN ISO 4624:2016-05 Farby i lakiery – Próba odrywania do oceny przyczepności (rozdz. 7.1).
139. PN-EN ISO 2409:2021-03 Farby i lakiery – Badanie metodą siatki nacięć (rozdz. 7.2).
140. PN-EN ISO 1518-1:2019-07 Norma Farby i lakiery – Oznaczenie odporności na zarysowanie. Część 1: Metoda stałego obciążenia (rozdz. 8.1).
141. PN-EN ISO 6272-1:2011 Farby i lakiery – Badania nagłego odkształcenia (odporność na uderzenie). Część 1: Badanie za pomocą spadającego ciężarka, węgelnik o dużej powierzchni (rozdz. 8.2).

STRESZCZENIE

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej była ocena wpływu wodnego roztworu chlorku sodu (solanki) na właściwości eksploatacyjne powłok epoksydowych.

Powłoki epoksydowe otrzymano z proekologicznych farb proszkowych, które naniesiono na podłoże stalowe metodą natrysku elektrostatycznego.

Próbki dwuwarstwowych powłok epoksydowych, składających się z warstwy nawierzchniowej (o barwie niebieskiej) oraz z warstwy podkładowej (o barwie szarej) poddano starzeniu, poprzez zanurzenie ich w wodnym roztworze chlorku sodu (solance) o stężeniu 25%, które odpowiadało rzeczywistemu stężeniu solanki, stosowanej podczas zimowego utrzymywania dróg. Maksymalny okres starzenia próbek powłok wyniósł 70 dni (1680 h).

Do oceny właściwości eksploatacyjnych badanych powłok epoksydowych przyjęto takie kryteria, jak: grubość, topografia i chropowatość powierzchni, twardość (wg. Buchholza i ołówkowa), połysk, kąt zwilżania (wodą i diiodometanem), swobodna energia powierzchniowa, nasiąkliwość (oceniana na podstawie zmiany masy), wytrzymałość połączenia adhezyjnego powłoki z podłożem (badane metodą odrywową oraz na podstawie siatki nacięć), odporność na zarysowanie i uderzenie. Zmiany starzeniowe w strukturze chemicznej powłok epoksydowych (spowodowane oddziaływaniem solanki) oceniono na podstawie wyników badań z zastosowaniem: spektroskopii w podczerwieni FTIR i skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC oraz badań rentgenograficznych.

Badania FTIR wykazały progresywny rozwój procesów utleniania tworzywa epoksydowego (udokumentowany zwiększeniem zawartości grup funkcyjnych CO i OH), przyczyniającym się do wzrostu kruchości warstwy nawierzchniowej powłok. Wzrost kruchości starzonych powłok sprzyjał ewolucji ich destrukcji. Uzyskane wyniki badań dowiodły bowiem, że długotrwałe oddziaływanie solanki skutkowało pojawianiem się i rozwojem objawów destrukcji powłok w formie: kraterów, pęknięć, pęknięć srebrzystych oraz w postaci wgłębień powstających na skutek ubytków fragmentów powłok z warstwy nawierzchniowej. Defekty te przyczyniły się do eskalacji chropowatości powierzchni powłok (ocenionej za pomocą parametrów Ra, Rz, Rmax) oraz do znacznej zmiany topografii powierzchni.

Stwierdzono także zmniejszenie twardości (wg Buchholza) powłok, co spowodowało obniżenie ich właściwości mechanicznych, w tym odporności na zarysowanie oraz uderzenie. Kontakt powłok epoksydowych z solanką przyczynił się również do obniżenia wartości kąta zwilżania powierzchni powłok wodą, skutkującego wzrostem ich nasiąkliwości. Zwiększeniu nasiąkliwości sprzyjał również wzrost porowatości powłok, spowodowany pękaniem wiązań

chemicznych w tworzywie epoksydowym warstwy nawierzchniowej, udokumentowany w badaniach FTIR zwiększeniem zawartości grup funkcyjnych CH_3 . Przenikanie solanki do wnętrza porów, powstających w strukturze warstwy nawierzchniowej, skutkowało wzrostem jej grubości oraz masy.

Obserwowano także obniżenie temperatury początku termicznego rozpadu epoksydowego tworzywa powłokotwórczego, świadczące o zmniejszeniu odporności cieplnej starzonych powłok, co wykazały badania z zastosowaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC.

Powłoki podkładowe zawierające w swym składzie napełniacz cynkowy wykazały wysoką szczelność, ponieważ starzenie ich solanką nie miało wpływu na obniżenie wytrzymałości połączenia adhezyjnego między powłoką a podłożem stalowym, ocenianej metodą odrywową oraz na podstawie stanu powierzchni siatki nacięć, wykonanej na powłoce nożem krążkowym.

Należy podkreślić, że starzone warstwy nawierzchniowe zachowały walory dekoracyjne, gdyż oddziaływanie solanki tylko nieznacznie wpłynęło na obniżenie ich połysku i barwy, prawdopodobnie dzięki zawartości w warstwie nawierzchniowej nanocząstek ditlenku tytanu.

Otrzymane wyniki badań właściwości eksploatacyjnych powłok epoksydowych mogą posłużyć do udoskonalenia ich receptury, celem zwiększenia odporności powłok na oddziaływanie solanki. Stworzona metodyka badań powłok epoksydowych, poddanych oddziaływaniu solanki, ma znamiona metodyki uniwersalnej i może być stosowana w ocenie właściwości eksploatacyjnych różnego typu powłok polimerowych pod wpływem oddziaływania wybranego medium agresywnego.

SUMMARY

The main purpose of this doctoral dissertation was to evaluate the effect of an aqueous solution of sodium chloride (brine) on the operational properties of epoxy coatings.

Epoxy coatings were obtained from environmentally friendly powder paints, which were applied to a steel substrate by electrostatic spraying.

Samples of two-layer epoxy coatings consisting of a topcoat (blue) and the base layer (grey) were aged by immersing them in an aqueous solution of sodium chloride (brine) at a concentration of 25%, which corresponded to the actual concentration of brine used in winter road maintenance. The maximum ageing period of the coating samples was 70 days (1680 h).

To evaluate the operational properties of the tested epoxy coatings, the following criteria were adopted: thickness, surface topography and roughness, hardness (according to Buchholz and pencil), gloss, contact angle (with water and diiodomethane), surface free energy, water absorption (assessed on the basis of mass change), strength of the adhesive connection of the coating with the substrate (tested by the peel-off method and on the basis of a cross-cut test), resistance to scratching and impact. The ageing changes in the chemical structure of epoxy coatings (caused by the effect of brine) were assessed on the basis of the results of tests using: FTIR infrared spectroscopy and DSC differential scanning calorimetry and X-ray examinations.

FTIR tests showed a progressive development of the epoxy oxidation processes (documented by an increase in the content of CO and OH functional groups), contributing to an increase in the brittleness of the top layer of coatings. The increased brittleness of aged coatings favoured the evolution of their destruction. The obtained test results proved that the long-term effect of the brine resulted in the appearance and development of the symptoms of coating destruction in the form of: craters, cracks, silver cracks and in the form of pits resulting from the loss of coating fragments from the surface layer. These defects contributed to the escalation of the surface roughness of the coatings (assessed using the Ra, Rz, Rmax parameters) and to a significant change in the surface topography.

A reduction in the hardness (according to Buchholz) of the coatings was also found, which resulted in a reduction in their mechanical properties, including resistance to scratching and impact.

The contact of epoxy coatings with brine also contributed to a decrease in the contact angle of the coating surfaces with water, resulting in an increase in their water absorption. The increase in water absorption was also favoured by the increase in porosity of the coatings,

caused by cracking of chemical bonds in the epoxy material of the topcoat, documented in FTIR tests by increasing the content of CH_3 functional groups. The penetration of brine into the pores formed in the structure of the topcoat resulted in an increase in its thickness and mass.

A decrease in the temperature of the onset of thermal decomposition of the epoxy film-forming material was also observed, which proved a decrease in the heat resistance of aged coatings, which was demonstrated by tests with the use of differential scanning calorimetry.

The base coats containing zinc filler in their composition showed high tightness, because their ageing with brine did not reduce the strength of the adhesive connection between the coating and the steel substrate, assessed using the peel-off method and on the basis of the surface condition of the cut grid made on the coating with a circular knife.

It should be emphasised that the aged topcoats have retained their decorative qualities, because the influence of the brine only slightly decreased their gloss and colour, probably due to the content of nanoparticles of titanium dioxide in the surface layer.

The obtained results of testing the operational properties of epoxy coatings can be used to improve their recipe in order to increase the resistance of coatings to brine. The developed methodology for testing epoxy coatings exposed to brine has the features of a universal methodology and can be used in the assessment of operational properties of various types of polymer coatings under the influence of a selected aggressive medium.

SPIS TABEL

3.1.	Właściwości fizykochemiczne epoksydowej farby proszkowej, z której wytwarza się powłokę podkładową	22
3.2.	Właściwości fizykochemiczne epoksydowej farby proszkowej, z której wytwarza się powłokę nawierzchniową	23
3.3.	Metody badań normowych oraz aparatura badawcza właściwości fizykochemicznych powłok epoksydowych	24
3.4.	Parametry badań SEM/EDS	32
3.5.	Warunki pomiarów DSC	35
4.1.	Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki przyrostu grubości powłok epoksydowych starzonych solanką	36
4.2.	Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 parametru R_a chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką	37
4.3.	Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki parametru R_z chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką	40
4.4.	Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki parametru R_{max} chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką	43
4.5.	Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki połysku powłok epoksydowych starzonych solanką - przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$	46
4.6.	Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki połysku powłok epoksydowych starzonych solanką - przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$	50
4.7.	Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki połysku powłok epoksydowych starzonych solanką - przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$	53
4.8.	Równania linii trendu charakterystyki twardości (wg Buchholza) powłok epoksydowych starzonych solanką	56
4.9.	Twardość ołówkowa powłok epoksydowych starzonych solanką	58
4.10	Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji R^2 charakterystyki przyrostu masy powłok epoksydowych starzonych solanką	59
5.1.	Morfologia powłok epoksydowych	60
5.2.	Topografia powierzchni powłok epoksydowych	68
5.3.	Widma FTIR powłoki epoksydowej	73

5.4.	Charakterystyczne widma FTIR powłok epoksydowych i odpowiadająca im liczba falowa	75
5.5.	Masa próbek powłok epoksydowych zastosowanych w badaniach DSC	76
5.6.	Temperatury efektów energetycznych powłoki epoksydowej wyznaczone na podstawie przebiegu krzywych DSC	81
5.7.	Charakterystyki rentgenograficzne (Rtg) powłok epoksydowych	82
6.1.	Swobodna energia powierzchniowa (SEP) cieczy pomiarowych i ich składowych	87
6.2.	Wyniki badań kąta zwilżania θ_C powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką	87
6.3.	Wpływ starzenia solanką powłok epoksydowych na wartość swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych (dyspersyjnej i polarnej)	88
7.1.	Równania linii trendu charakterystyki wytrzymałości połączenia adhezyjnego kleju epoksydowego z powierzchnią powłoki epoksydowej starzonej solanką	90
7.2.	Charakterystyka rodzaju oderwania stempla (wg PN-EN ISO 4624:2016-05), uprzednio przyklejonego do powierzchni niestarzonej powłoki epoksydowej	91
7.3.	Charakterystyka rodzaju oderwania stempla (wg PN-EN ISO 4624:2016-05), uprzednio przyklejonego do powierzchni powłoki epoksydowej starzonej solanką w okresie 627 h	92
7.4.	Charakterystyka rodzaju oderwania stempla (wg PN-EN ISO 4624:2016-05), uprzednio przyklejonego do powierzchni powłoki epoksydowej starzonej solanką w okresie 1008 h	93
7.5.	Charakterystyka rodzaju oderwania stempla (wg PN-EN ISO 4624:2016-05), uprzednio przyklejonego do powierzchni starzonej powłoki epoksydowej solanką w okresie 1344 h	94
7.6.	Charakterystyka rodzaju oderwania stempla (wg PN-EN ISO 4624:2016-05), uprzednio przyklejonego do powierzchni powłoki epoksydowej starzonej solanką w okresie 1680 h	95
7.7.	Kryteria wyznaczania parametru siatki (K) nacięć wykonanej nożem krążkowym na powłoce polimerowej wg PN-EN ISO 2409:2021-03	97
7.8.	Stan siatki nacięć wykonanej nożem krążkowym na powłoce epoksydowej	98
8.1.	Widok powierzchni powłoki epoksydowej po zarysowaniu aparatem Clemena	101
8.2.	Widok powierzchni powłoki epoksydowej po uderzeniu w nią ciężarka o masie 1 kg, swobodnie spadającego z wysokości H	103

SPIS RYSUNKÓW

1.1.	Program pracy	13
3.1.	Urządzenie Sprint XE do elektrostatycznego nanoszenia polimerowych farb proszkowych	21
3.2.	Płytką stalowa z naniesionym systemem powłok epoksydowych	22
3.3.	Struktura badanych powłok epoksydowych	22
3.4.	Zbiornik z powłokami epoksydowymi zanurzonymi w 25% chlorku sodu	23
3.5.	Miernik grubości powłok Elcometer 456C	25
3.6.	Tester Hommel T500 do pomiaru chropowatości powierzchni	26
3.7.	Połyskomierz NOVO-GLOSS Elcometer 402 do badania połysku lustrzanego powłok polimerowych	26
3.8.	Aparat do badania twardości powłok polimerowych metodą Buchholza	27
3.9.	Przyrząd do badania twardości powłok polimerowych metodą ołówkową	28
3.10.	Stempel pomiarowy	28
3.11.	Urządzenie do badania wytrzymałości połączenia adhezyjnego powłok polimerowych z podłożem	29
3.12.	Wykonywanie nożem krążkowym siatki nacięć na powłoce epoksydowej	39
3.13.	Aparat Clemena do badania odporności na zarysowanie powłok polimerowych	30
3.14.	Aparat Du Ponta do badania odporności na uderzenie powłok polimerowych	31
3.15.	Skaningowy mikroskop elektronowy z emisją polową model SU-70 firmy Hitachi z mikroanalizatorem rentgenowskim firmy Thermo Scientific	32
3.16.	Mikroskop interferometryczny Talysurf CCI firmy Taylor Hobson	33
3.17.	Skaningowy mikroskop elektronowy FT/IR-6200 (firmy Jasco)	34
3.18.	Analizator termiczny LABSystem TG /DSC (firmy SETARAM)	34
4.1.	Charakterystyka przyrostu grubości powłok epoksydowych starzonych solanką	36
4.2.	Charakterystyka parametru Ra chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką	37
4.3.	Charakterystyka parametru Ra chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 672 h	38
4.4.	Charakterystyka parametru Ra chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1008 h	38
4.5.	Charakterystyka parametru Ra chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1344 h	39
4.6.	Charakterystyka parametru Ra chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1680 h	39

4.7.	Charakterystyka parametru Rz chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką	40
4.8.	Charakterystyka parametru Rz chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 672 h	41
4.9.	Charakterystyka parametru Rz chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1008 h	41
4.10.	Charakterystyka parametru Rz chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1344 h	42
4.11.	Charakterystyka parametru Rz chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1680 h	42
4.12.	Charakterystyka parametru Rmax chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką	43
4.13.	Charakterystyka parametru Rmax chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 672 h	44
4.14.	Charakterystyka parametru Rmax chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1008 h	44
4.15.	Charakterystyka parametru Rmax chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1344 h	45
4.16.	Charakterystyka parametru Rmax chropowatości powierzchni powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1680 h	45
4.17.	Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką - przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$	46
4.18.	Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 672 h - przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$	47
4.19.	Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1008 h - przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$	48
4.20.	Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1344 h - przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$	48
4.21.	Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1680 h - przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$	49
4.22.	Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką - przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$	50
4.23.	Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 672 h - przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$	51
4.24.	Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1008 h - przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$	51

4.25.	Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1344 h – przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$	52
4.26.	Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1680 h – przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$	52
4.27.	Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką - przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$	53
4.28.	Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 672 h - przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$	54
4.29.	Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1008 h – przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$	54
4.30.	Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1344 h – przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$	55
4.31.	Charakterystyka połysku powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1680 h – przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$	55
4.32.	Charakterystyka twardości wg Buchholza powłok epoksydowych starzonych solanką	56
4.33.	Charakterystyka twardości wg Buchholza powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 672 h	57
4.34.	Charakterystyka twardości wg Buchholza powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1008 h	57
4.35.	Charakterystyka twardości wg Buchholza powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1344 h	58
4.36.	Charakterystyka twardości wg Buchholza powłok epoksydowych starzonych solanką w okresie 1680 h	58
4.37.	Charakterystyka przyrostu masy powłok epoksydowych starzonych solanką	59
5.1.	Obraz SEM powłoki niestarzonej solanką	60
5.2.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 672 h	61
5.3.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 672 h	61
5.4.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 672 h	61
5.5.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 672 h	61
5.6.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 672 h	61
5.7.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 672 h	61
5.8.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1008 h	62
5.9.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1008 h	62
5.10.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1008 h	62
5.11.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1008 h	62
5.12.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1008 h	62

5.13.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1008 h	62
5.14.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1008 h	63
5.15.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1008 h	63
5.16.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1008 h	63
5.17.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1008 h	63
5.18.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1008 h	63
5.19.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1344 h	64
5.20.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1344 h	64
5.21.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1344 h	64
5.22.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1344 h	64
5.23.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1344 h	64
5.24.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1344 h	64
5.25.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1344 h	65
5.26.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1344 h	65
5.27.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1344 h	65
5.28.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1344 h	65
5.29.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1680 h	65
5.30.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1680 h	65
5.31.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1680 h	66
5.32.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1680 h	66
5.33.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1680 h	66
5.34.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1680 h	66
5.35.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1680 h	66
5.36.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1680 h	66
5.37.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1680 h	67
5.38.	Obraz SEM powłoki starzonej w okresie 1680 h	67
5.39.	Porównanie widma FTIR powłoki epoksydowej niestarzonej (krzywa niebieska) z widmem powłoki epoksydowej starzonej (krzywa zielona) solanką podczas 672 h	71
5.40.	Porównanie widma FTIR powłoki epoksydowej niestarzonej (krzywa niebieska) z widmem powłoki epoksydowej starzonej (krzywa zielona) solanką podczas 1680 h	72
5.41.	Porównanie widma FTIR powłoki epoksydowej niestarzonej (krzywa fioletowa) z widmem powłoki epoksydowej starzonej solanką podczas: 672 h (krzywa niebieska), 1008 (krzywa jasnozielona), 1344 h (krzywa różowa), 1680 h (krzywa zielona)	72
5.42.	Krzywa DSC powłoki epoksydowej niestarzonej	77
5.43.	Krzywa DSC powłoki epoksydowej starzonej solanką w okresie 672 h	77

5.44.	Krzywa DSC powłoki epoksydowej starzonej solanką w okresie 1008 h	78
5.45.	Krzywa DSC powłoki epoksydowej starzonej solanką w okresie 1334 h	78
5.46.	Krzywa DSC powłoki epoksydowej starzonej solanką w okresie 1680 h	79
5.47.	Ewolucja krzywej DSC powłoki epoksydowej starzonej solanką w okresie 672 h (krzywa czarna) w porównaniu z krzywą DSC powłoki niestarzonej (krzywa niebieska)	79
5.48.	Ewolucja krzywej DSC powłoki epoksydowej starzonej solanką w okresie 1008 h (krzywa fioletowa) w porównaniu z krzywą DSC powłoki niestarzonej (krzywa niebieska)	80
5.49.	Ewolucja krzywej DSC powłoki epoksydowej starzonej solanką w okresie 1344 h (krzywa zielona) w porównaniu z krzywą DSC powłoki niestarzonej (krzywa niebieska)	80
5.50.	Ewolucja krzywej DSC powłoki epoksydowej starzonej solanką w okresie 1680 h (krzywa pomarańczowa) w porównaniu z krzywą DSC powłoki niestarzonej (krzywa niebieska)	81
6.1.	Goniometr G10 (firmy Krüss) do badania zwilżalności powierzchni	85
6.2.	Dozowanie kropli cieczy pomiarowej za pomocą strzykawki na powierzchnię powłok epoksydowych starzonych solanką	85
6.3.	Pomiar kąta zwilżania metodą siedzącej kropli	86
7.1.	Powłoka epoksydowa z przyklejonymi stemplami pomiarowymi	89
7.2.	Uchwyt z zamocowanym stemplem pomiarowym, zastosowany w badaniach adhezji (metodą odrywową) powłok epoksydowych do stalowego podłoża (1): 2 – uchwyt do odrywania stempli pomiarowych, 3 – stempel pomiarowy	89
7.3.	Wytrzymałość połączenia adhezyjnego kleju epoksydowego z powierzchnią powłoki epoksydowej starzonej solanką	90
7.4.	Wykonywanie nożem krążkowym siatki nacięć na powłoce epoksydowej	96
8.1.	Badanie odporności na zarysowanie powłok epoksydowych aparatem Clemena	100
8.2.	Aparat Du Ponta do oceny odporności na uderzenie powłok polimerowych	102

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

Symbol właściwości	Nazwa właściwości
E	moduł Younga, [MPa];
FTIR	fourierowska technika w podczerwieni
G	grubość powłoki, [μm];
HS	materiał lakierniczy o dużej zawartości składników stałych;
H	twardość wg Buchholza;
KSOP	krytyczne stężenie objętościowe pigmentów (napelniaczy), [%];
Ra	średnia arytmetyczna rzędnych profilu chropowatości powierzchni, [μm];
Rz	wysokość chropowatości według dziesięciu punktów profilu, [μm];
Rmax	maksymalna wysokość profilu chropowatości, [μm];
t	okres starzenia próbki, [h], [miesiąc];
VOC	lotne substancje organiczne;
W_t	maksymalna wysokość falistości, [μm];
α	kąt padania światła, [$^\circ$];
σ	wytrzymałość połączenia adhezyjnego powłoki z podłożem, [MPa];
θ	kąt zwilżania powierzchni cieczą pomiarowa, [$^\circ$]

ZAŁĄCZNIKI

Lp.	Nazwa załącznika	str.
1.	Karta charakterystyki nawierzchniowej powłoki epoksydowej	138
2.	Karta charakterystyki podkładowej powłoki epoksydowej	140
3.	Dane techniczne ręcznego pistoletu natryskowego PEM – X1	142
4.	Dane techniczne uniwersalnego sterownika dla pistoletów rozpylających	144
5.	Dane techniczne proszkowego systemu ręcznego SPRINT XE	146
6.	Dane techniczne szlifierki kątowej DWE4157	148

1. Karta charakterystyki nawierzchniowej powłoki epoksydowej

Do wytworzenia powłoki nawierzchniowej zastosowano proszkową farbę epoksydową, otrzymaną z żywicy epoksydowej (o średniej masie cząsteczkowej), zawierającej w łańcuchu polimerowym trzy mery epoksydowe.

Do modyfikacji powłok zastosowano nanocząstki ditlenku tytanu (an. titanium dioxide), którego udział wagowy wynosił 2%.

Barwę niebieską powłok nawierzchniowych uzyskano poprzez zastosowanie pigmentu mineralnego o wymiarach ziarna poniżej 20 μm , składającego się z glinokrzemianów sodu połączonych z siarką ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$).

Podstawowe właściwości fizykochemiczne nawierzchniowej powłoki epoksydowej przedstawiono w tabeli 1A.

Tabela. 1A. Podstawowe właściwości fizykochemiczne nawierzchniowej powłoki epoksydowej

Właściwości fizykochemiczne	Wartość
Temperatura topnienia/krzepnięcia	< 50 °C
Początkowa temperatura wrzenia	> 250 °C
Granica wybuchowości	30÷90 g/m ³
Gęstość relatywna	1,60 g/cm ³
Temperatura rozkładu	> 250°C

Identyfikacja substancji/mieszanki

Nazwa handlowa: EPOSSIDICO LUCIDO RAL~5010 TRIBO

Kod handlowy: E0-850-5210-001 1.2.

Dane dotyczące dostawcy karty charakterystyki




Dostawca: ST POWDER COATINGS S.p.A.

Klasyfikacja nawierzchniowej powłoki epoksydowej

Produkt nie jest uważany za niebezpieczny zgodnie z Rozporządzeniem WE 1272/2008 (CLP)

Składniki nawierzchniowej powłoki epoksydowej klasyfikowane jako niebezpieczne według Rozporządzenia CLP przedstawiono w tabeli 1B.

Tabela 1B. Składniki nawierzchniowej powłoki epoksydowej klasyfikowane jako niebezpieczne według Rozporządzenia CLP

Nazwa składnika	Identyfikator	Klasyfikacja wg Rozporządzenia CLP
Ditlenek tytanu	CAS: 13463-67-7 EC: 236-675-5 REACH No.: 01- 2119489379 -17-XXXX	Substancja z określoną na poziomie Unii wartością najwyższego dopuszczalnego stężenia w środowisku pracy.
N,N',N'',N'''-tetrakis{4,6-bis[butylo(N-metylo-2,2,6,6-tetrametylo-4-piperidyl)amino]-1,3,5-triazyn-2-yl}-4,7-diazadekano-1,10-diamina	Numer Index: 613-078-00-1 CAS: 106990-43-6 EC: 401-990-0 REACH No.: 01- 0000015180 -83-XXXX	 3.4.2/1 Skin Sens. 1, H317  3.9/2 STOT RE 2, H373  4.1/C2 Aquatic Chronic 2, H411

Wykaz oznaczeń

H317 – Może powodować reakcję alergiczną skóry

H373 – Może powodować uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub narażenie powtarzane

H411 – Działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki

Skin Sens. 1 – działanie uczulające na skórę - kategoria 1

Aquatic Chronic 1 – zagrożenie długotrwałe (przewlekłe) dla środowiska wodnego, kategoria 2

STOT RE 2 – działanie toksyczne na narządy docelowe - narażenie powtarzane, kategoria 2

2. Karta charakterystyki podkładowej powłoki epoksydowej

Do wytworzenia powłoki podkładowej zastosowano proszkową farbę epoksydową, otrzymaną z mieszaniny żywicy epoksydowej o średniej masie cząsteczkowej oraz żywicy epoksydowej o niskiej masie cząsteczkowej, zawierającej środki poprawiające płynność. Powyższe żywice epoksydowe wytworzono na bazie BPA (Bisfenol A).

Do modyfikacji powłok zastosowano cząstki pyłu cynkowego (stabilizowanego), którego udział wagowy wynosił 71% oraz cząstki tlenku cynku, którego udział wagowy wynosił 5% .

Podstawowe właściwości fizykochemiczne podkładowej powłoki epoksydowej przedstawiono w tabeli 2A.

Tabela. 2A. Podstawowe właściwości fizykochemiczne podkładowej powłoki epoksydowej

Właściwości fizykochemiczne	Wartość
Stan fizyczny	Ciało stałe
Typ produktu	Proszek
Rozpuszczalność	Nierozpuszczalny w wodzie
Dolny limit wybuchowości	10 g/m ³
Gęstość nasypowa	2.978 g/cm ³
Właściwości wybuchowe	Produkt nie jest wybuchowy, ale jego pary lub pył mogą tworzyć wybuchową mieszaninę z powietrzem.

Identyfikacja substancji/mieszaniny

Nazwa handlowa: P512G000R-YD EP PRIMER ZINC

Kod handlowy: 00297176

Dane dotyczące dostawcy karty charakterystyki

Dostawca: PPG Cieszyn SA

Klasyfikacja podkładowej powłoki epoksydowej

Produkt uważany za niebezpieczny zgodnie z Rozporządzeniem WE 1272/2008 (CLP)

Składniki podkładowej powłoki epoksydowej klasyfikowane jako niebezpieczne według Rozporządzenia CLP przedstawiono w tabeli 2B.

Tabela 2B. Składniki podkładowej powłoki epoksydowej klasyfikowane jako niebezpieczne według Rozporządzenia CLP

Nazwa składnika	Identyfikator	Klasyfikacja wg Rozporządzenia CLP
pył cynkowy (stabilizowany)	REACH #: 01-2119467174-37 WE: 231-175-3 CAS: 7440-66-6 Indeks: 030-001-01-9	Aquatic Acute 1, H400 Aquatic Chronic 1, H410
tlenek cynku	REACH #: 01-2119463881-32 WE: 215-222-5 CAS: 1314-13-2 Indeks: 030-013-00-7	Aquatic Acute 1, H400 Aquatic Chronic 1, H410
1-(diaminometylideno) 2-(2-metylofenylo)guanidyna	WE: 202-268-6 CAS: 93-69-6	Eye Irrit. 2, H319 Skin Sens. 1, H317

Wykaz oznaczeń:

H317 – Może powodować reakcję alergiczną skóry

H319 – Działa drażniąco na oczy

H400 – Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne

H410 – Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki

Aquatic Acute 1 – zagrożenie krótkotrwałe (ostre) dla środowiska wodnego, kategoria 1

Aquatic Chronic 1 – zagrożenie długotrwałe (przewlekłe) dla środowiska wodnego, kategoria 1

Eye Irrit. 2 – poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy - kategoria 2

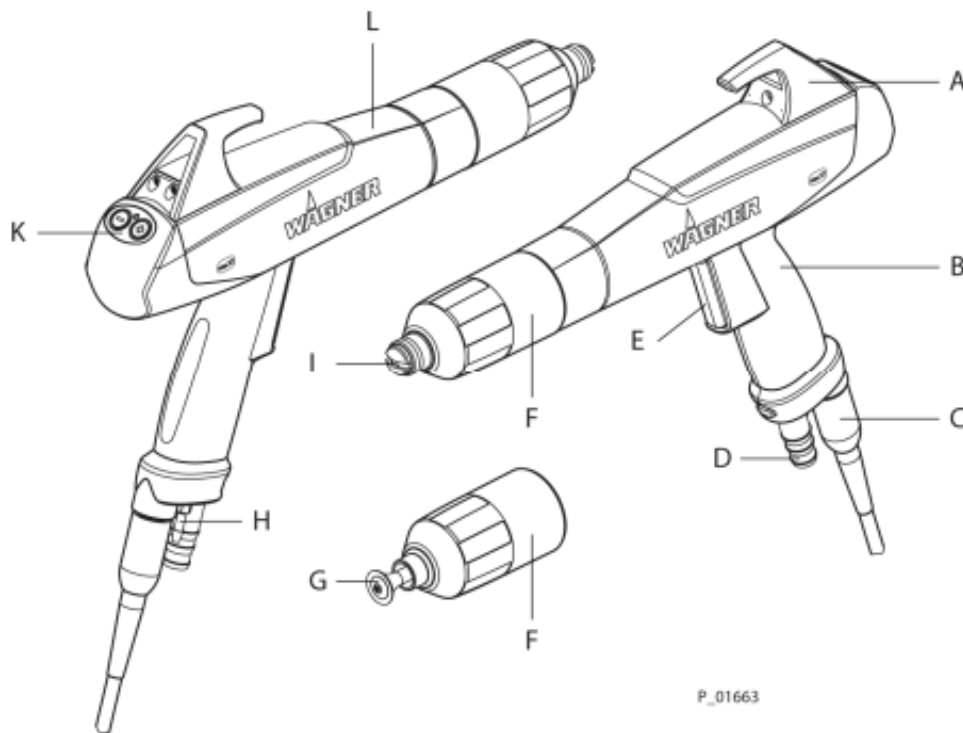
Skin Sens. 1 – działanie uczulające na skórę - kategoria 1

3. Dane techniczne ręcznego pistoletu natryskowego PEM – X1

Ręczny pistolet natryskowy PEM-X1 firmy Wagner jest przeznaczony do elektrostatycznego malowania uziemionych przedmiotów powlekanych proszkami organicznymi.

Budowę pistoletu natryskowego przedstawiono na rys. 3A.

3.1. Budowa pistoletu natryskowego



Rys. 3A. Budowa pistoletu natryskowego PEM – X1: A – Haki do zawieszania, B – Szyjka kolby, C – Kabel przyłączy elektrycznych, D – Przyłącze węża farby proszkowej, E – Dźwignia zwalniająca, F – nakrętka złączkowa, G – Dysza okrągłorozpylająca, H – Przyłącze powietrza, rozpylającego, I – Dysza szczelinowa, K – Przyciski do ustawiania ilości farby proszkowej, L – Korpus pistoletu

3.2. Sposób działania pistoletu natryskowego

Naciśnięcie spustu powoduje aktywację wysokiego napięcia w pistolecie ręcznym. Jednocześnie włącza się doprowadzanie farby proszkowej i powietrza do pistoletu. Aby zabezpieczyć pistolet natryskowy, należy wyłączyć sterownik. W celu uniknięcia występowania przebiegów elektrostatycznych nakrętka złączkowa do mocowania dysz wykonana jest z układem labiryntowym.

3.3. Dane techniczne pistoletu natryskowego

Dane techniczne pistoletu natryskowe przedstawiono w tabeli 3A.

Tabela 3A. Dane techniczne pistoletu natryskowe

Dane techniczne	Wartość
Ciężar	490 g
Napięcie wejściowe maksymalnie	22 Vpp
Prąd wejściowy	maksymalnie 0.9 A
Częstotliwość	19÷30 kHz
Napięcie wyjściowe	maksymalnie 100 kV DC
maks. prąd ulotu	120μA
Biegunowość	ujemna
Typ	zgodnie z EN 50050÷2
Klasa ochrony	IP64
Wejściowe ciśnienie powietrza (ilość powietrza rozpylającego)	maksymalnie 3 bary; 0.3 MPa, 43.51 psi
Ilość wyrzucanej farby	maksymalnie 450 g/min;
Zakres temperatury roboczej	5÷45°C; 41 ÷113°F
Względna wilgotność powietrza	<75%

4. Dane techniczne uniwersalnego sterownika dla pistoletów rozpylających

Sterownik EPG-SPRINT X firmy Wagner służy do sterowania elektrostatycznego pistoletu rozpylającego typu A-P (2 mJ) w trybie manualnym i automatycznym zgodnie z DIN EN 50177.

Sterownik EPG-SPRINT X można używać jako urządzenie pojedyncze w systemach malowania ręcznego lub łącznie z innymi urządzeniami w systemie automatycznym PrimaTech.

Sterownik rozpoznaje, czy podłączony jest ręczny lub automatyczny pistolet rozpylający. Jeżeli podłączono pistolet automatyczny, sterownikiem można sterować tylko za pośrednictwem złącza CCM Prima.

4.1. Dane techniczne uniwersalnego sterownika dla pistoletów rozpylających

Dane techniczne uniwersalnego sterownika dla pistoletów rozpylających przedstawiono w tabeli 4A.

Tabela 4A. Dane techniczne uniwersalnego sterownika dla pistoletów rozpylających

Dane techniczne	Wartość
Wysokość	136 mm
Szerokość	270 mm
Głębokość (bez elementów obsługowych)	200 mm
Ciężar	3,3 kg
Sieć (AC)	85 VAC÷250 VAC
Częstotliwość	47 Hz÷440 Hz
Moc wejściowa	maksymalnie 40 W
Napięcie wyjściowe	maksymalne 22 Vpp
Prąd wyjściowy	maksymalnie 0.9 A
Wysokie napięcie	10÷100 kV (ustawianie w krokach co 1 kV)
Ogranicznik prądowy dla pistoletu Corona	5 µA÷120 µA (ustawianie w krokach co 1 µA)
Zakres pomiaru prądu pistoletu Tribo	0 µA÷15 µA
Wartości graniczne prądu dla pistoletu Tribo	0 µA÷5 µA (ustawiane w krokach co 0,1 µA)
Ogranicznik prądowy dla pistoletu Tribo	więcej niż 12 µA (ATEX: wyłączenie urządzenia)
Strefa Ex	II 3(2)D 80 °C; 176 °F (strefa 22)
Wejściowe ciśnienie powietrza	0,6÷0,8 MPa; 6÷8 bar; 87÷116 psi
Ilość powietrza	maksymalnie 15 m ³ /h

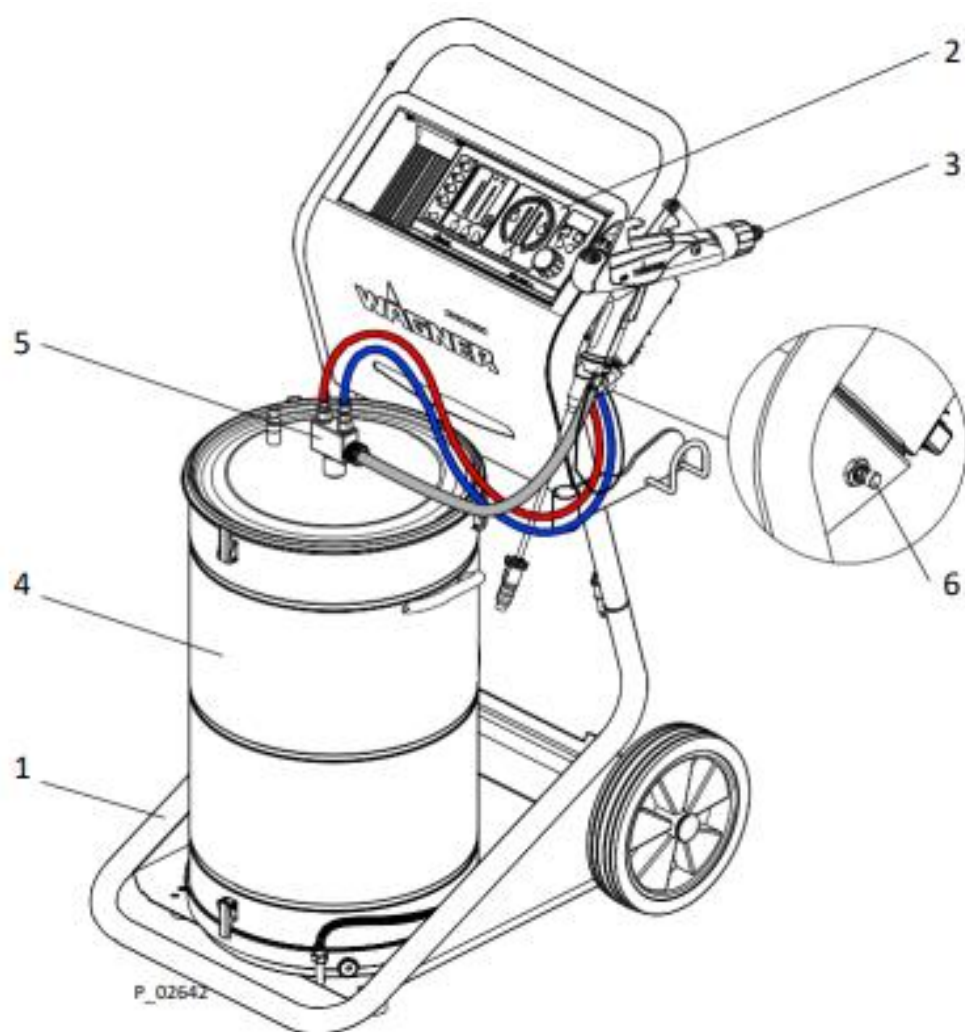
Suma powietrza dozującego i podającego	1÷6 m ³ /h
Powietrze pistoletu	0,05÷4,0 m ³ /h
Średnica węża przyłączeniowego	8 mm
Zakres temperatury roboczej	5÷45 °C; 41÷113 °F

5. Dane techniczne proszkowego systemu ręcznego SPRINT XE

Proszkowy system ręczny SPRINT XE firmy Wagner do ręcznego lakierowania uziemionych detali.

5.1. Budowa proszkowego systemu ręcznego SPRINT XE

Budowę systemu ręcznego SPRINT XE przedstawiono na rys. 5A.



Rys. 5A. Budowa system ręczny SPRINT XE: 1 – Wózek, 2 – Sterownik EPG-Sprint XE, 3 – Pistolet ręczny PEM-X1, 4 – Zbiornik 60L, 5 – Injektor, PI-F1, 6 – Przepustnica powietrza fluidyzacji

5.2. Dane techniczne systemu ręcznego SPRINT XE

Dane techniczne systemu ręcznego SPRINT XE przedstawiono w tabeli 5A.

Tabela 5A. Dane techniczne systemu ręcznego SPRINT XE

Dane techniczne	Wartość
Wysokość	1,120 mm
Szerokość	595 mm
Głębokość	740 mm
Ciężar	ok. 40kg
Maksymalna wielkość przełącznika:	420 x 420 x 400 mm
Maksymalny ciężar przełącznika:	30kg
Wejście sieci (AC)	90 VAC–250 VAC
Częstotliwość	47Hz–63Hz
Moc wejściowa	maks. 110W
Wyjście sieci (AC)	Maks. silnik wibracyjny 70W
Napięcie wyjściowe pistoletu	maks. 22Vpp
Prąd wyjściowy pistoletu	Maks. 0,9A
Ogranicznik prądowy pistoletu Corona	5 μ A–120 μ A
Odcięcie prądowe pistoletu Tribo	powyżej 12 μ A
Złącze zasilania sprężonego powietrza	G1/4"
Średnica węża przyłączeniowego	18,5 x 12,5mm
Zakres ciśnienia powietrza na wejściu	0,6–0,8MPa
Przepływ powietrza	maks. 15m ³ /h
Suma powietrza podającego i dozującego	2-12m ³ /h
Powietrze pistoletu	0,05-4,5m ³ /h
Typ injektora WAGNER	PI-F1, HiCoat ED F, PI-F1-S

6. Dane techniczne szlifierki kątowej DWE4157

Szlifierka kątowa DWE4157 firmy DeWalt (rys. 6A), elektronarzędzie służące do cięcia lub szlifowania różnych materiałów w tym stali.



Rys. 6A. Szlifierka kątowa DWE4157 firmy DeWalt

6.1. Dane techniczne szlifierki kątowej DWE4157 firmy DeWalt

Dane techniczne szlifierki kątowej DWE4157 przedstawiono w tabeli 6A.

Tabela 6A. Dane techniczne szlifierki kątowej DWE4157

Dane techniczne	Wartość
Moc pobierana	900 W
Prędkość bez obciążenia	11800 obr/min
Maks. średnica tarczy	125 mm
Gwint wrzeciona	M14
Masa	2,05 kg
Długość	270 mm
Wysokość	80 mm